БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

СПРАВОЧНИК

УДК 669.21/23(083)

Авторский коллектив:

И. А. АНДРЮЩЕНКО (разд. 6.12); акад. *Н. А. ВАТОЛИН* (разд. 3); канд. техн. наук *Л. И. ВОРОНОВА* (разд. 6.10); канд. физ.-мат. наук *Э. В. ГАЛОШИНА* (разд. 4.9, 4.10); канд. геол.-минералог. наук *А. Д. ГЕНКИН* (разд. 1); канд. техн. наук *Н. Б. ГОРИНА* (разд. 4, 7, 5.3—5.5, приложение 2); чл.-кор. АН СССР *В. М. ГРЯЗНОВ* (разд. 6.11); докт. техн. наук *А. П. ДОСТАНКО* (разд. 6.8); канд. геол.-минералог. наук *Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА* (разд. 1); канд. физ.-мат. наук *В. Е. ЗИНОВЬЕВ* (разд. 4.4, 4.5); канд. физ.-мат. наук *М. М. КИРИЛЛОВА* (разд. 4.8); докт. хим. наук *Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ* (разд. 6.11); канд. техн. наук *А. А. КУРАНОВ* (разд. 6.2, 6.5); канд. хим. наук *В. Л. ЛИСИН* (разд. 3); *В. М. МАЛЫШЕВ* (разд. 5.1, 5.2, 5.9, 6.1, 6.7); канд. физ.-мат. наук *В. А. МАТВЕЕВ* (разд. 4.6); *В. А. МИТЮШОВ* (разд. 6.2—6.6); канд. физ.-мат. наук *Л. В. НОМЕРОВАННАЯ* (разд. 4.8); докт. техн. наук *В. П. ПОЛЯКОВА* (историческая справка, 2.1—2.3, 4.1—4.3, 4.13, 5.6—5.8); канд. хим. наук *М. В. РАЕВСКАЯ* (разд. 5.10); *Д. В. РУМЯНЦЕВ* (5.1, 5.2, 5.9, 6.1, 6.7); докт. техн. наук *Е. И. РЫТВИН* (разд. 6.9); докт. хим. наук *Н. М. СИНИЦЫН* (разд. 4.12); канд хим. наук *А. М. СКУНДИН* (разд. 4.14); докт. хим. наук *Е. М. СОКОЛОВСКАЯ* (разд. 5.10); канд. техн. наук *И. П. СТАРЧЕНКО* (разд. 6. 13); канд. техн. наук *Н. И. ТИМОФЕЕВ* (разд. 2.4, 4.11, 6.1, 6.2, 6.4—6.6); докт. техн. наук *Ю. Д. ЧИСТЯКОВ* (разд. 6.8); *Г. С. ХАЯК* (Приложение 1).

Ответственный секретарь **Н. Б. Горина**

Рецензент: главный металлург В/О «Союззолото» *В. П. Никитин*

УДК 669.21/23(083)

Благородные металлы. Справ. изд./Под ред. *Савицкого Е. М.* — М.: Металлургия, 1984. 592 с.

Обобщены и систематизированы сведения о свойствах чистых благородных металлов, об их взаимодействии с элементами периодической системы, о структуре и свойствах сплавов этих металлов, о способах получения нз них изделий. Описаны области применения благородных металлов и их сплавов. Приведены данные о физнко-химическом взаимодействии благородных металлов — теоретической основе создания новых материалов с заданным комплексом свойств. Рассмотрены сплавы благородных металлов, используемые в приборостроенин, электронике, медицине, химической и ювелирной промышленностн.

Приведенные в справочнике данные о свойствах в соответствии с ГОСТ 8.310—78 относятся к категории информационных.

Предназначен для инженерно-технических работников различных отраслей промышленности, занимающихся разработкой и созданием новых материалов, устройств и приборов на основе благородных металлов. Ил. 465. Табл. 216. Библиогр. список: 907 назв.

Б $\frac{2605000000—099}{040(01)—84}$ 46—84

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость решения ряда важнейших проблем науки и техники и выявления наиболее перспективных направлений ставит перед работниками науки и промышленности важные задачи, одна из которых — эффективное и экономное использование благородных металлов — национального богатства нашей страны. Эти металлы — золото, серебро, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и платина — обладают комплексом уникальных физико-химических свойств и нашли широкое применение в качестве ускорителей химических процессов, коррозионностойких и жаропрочных конструкционных материалов, датчиков электрических сигналов, высокоэффективных отражателей и т. д.

В последние десятилетия благородные металлы, их сплавы и соединения все шире применяются в промышленности; возникающая в связи с этим дефицитность золота, серебра, платины и иридия требует их более рационального использования и замены менее дефицитными материалами.

Известные из отечественной и зарубежной литературы сведения об этих металлах разрозненны и подчас противоречивы, что вызывает трудности у специалистов, занимающихся использованием благородных металлов и разработкой новых сплавов на их основе. В предлагаемом справочнике впервые сделана попытка собрать и систематизировать наиболее полные и достоверные сведения о благородных металлах, их сплавах и соединениях. Значительное различие в объеме информации по разным металлам объясняется различной степенью их изученности.

В справочнике последовательно рассмотрены история, сырьевые ресурсы и перспективы использования благородных металлов, физические и химические свойства жидких и твердых металлов, двойные, тройные и многокомпонентные диаграммы состояния. Достаточно полно освещено взаимодействие благородных металлов с элементами Периодической системы, приведены свойства наиболее перспективных сплавов, их эксплуатационные характеристики. Данные приведены на основе открытых публикаций советских и зарубежных авторов.

Издание такого справочника несомненно будет способствовать более рациональному использованию благородных металлов.

Чл.-кор. АН СССР
Е. М. Савицкий

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

a, b, c — периоды решетки, нм;
C — молярная теплоемкость, Дж/(моль·К);
c — содержание, % (по массе), % (ат.); удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);
N — мольная доля;
T, t — температура, К, °С соответственно;
d — плотность, кг/м^3; толщина, нм;
α — температурный коэффициент линейного (объемного) расширения — т. к. л. р., град$^{-1}$; температурный коэффициент сопротивления — т. к. с., град$^{-1}$;
σ — поверхностное натяжение, Дж/м^2; удельная электрическая проводимость, см/м;
ρ — удельное электрическое сопротивление, Ом·м;
η — динамическая вязкость, Па·с;
ν — кинематическая вязкость, м^2/с;
E — энергия взаимодействия, Дж; модуль нормальной упругости, Па; энергия активации образования соединения, эВ; потенциал, В; напряженность электрического поля, В/м;
H — энтальпия, Дж;
G — свободная энергия, Дж; модуль сдвига, Па;
S — энтропия, Дж/град; абсолютная т. э. д. с., В/К; коэффициент тензочувствительности;
p — давление (упругость), Па;
a — термодинамическая активность; температуропроводность, м^2/с;
γ — коэффициент термодинамической активности; энергия дефекта упаковки, эВ
Q — внутренняя энергия (теплота), Дж;
$Q_{пл}$ — теплота плавления, Дж/моль;
$Q_{субл}$ — теплота сублимации, Дж/моль;
λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); длина волны, м;
r — остаточное электрическое сопротивление;
$T_к$ — критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, К;
θ_C — температура Кюри, К;
σ_a — сечение поглощения тепловых нейтронов, б;
$\sigma_b(S)$ — сечение рассеяния тепловых нейтронов, б;
E — т. э. д. с., В;
I — сила тока, А;
$П$ — коэффициент Пельтье, В;
σ_T — коэффициент Томсона, В·К$^{-1}$;
L — число Лоренца;
φ — работа выхода электрона, эВ;
j — плотность тока термоэмиссии, А/м^2;
σ_{max} — максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии;
E_{pm} — энергия первичных электронов, соответствующая σ_{max}, эВ;
η_{max} — максимальный коэффициент неупругого отражения электронов;
$U^{I}_{кр}$ — первый критический потенциал, В;
W — плотность потока теплового излучения, Вт/м^2;
W^0 — плотность потока теплового излучения абсолютно черного тела, Вт/м^2;

n — показатель преломления;
k — показатель поглощения;
R — отражательная способность;
ε — интегральная излучательная способность;
$\varepsilon(\lambda)$ — спектральная излучательная способность;
$\varepsilon_н$ — нормальная излучательная способность;
χ_m — удельная магнитная восприимчивость, м^3/кг;
χ_v — объемная магнитная восприимчивость;
M — магнитный момент, μ_B;
H — напряженность магнитного поля, А/м;
R_H — коэффициент Холла, м^3/Кл;
F — сила Лоренца;
n — концентрация носителей тока, 1/м^3;
H_c — коэрцитивная сила, кА/м;
$(BH)_{max}$ — максимальная магнитная энергия, Дж/м^3;
B — магнитная индукция, Тл;
B_r — остаточная индукция, Тл;
B_d — магнитная индукция в рабочем зазоре, соответствующая максимальной магнитной энергии, Тл;
H_d — коэрцитивная сила, соответствующая максимальной магнитной энергии, кА/м;
μ_{rev} — обратимая магнитная проницаемость;
$\dot{\varepsilon}$ — скорость ползучести;
D — коэффициент диффузии; модуль всестороннего сжатия, Па;
μ — коэффициент Пуассона;
HV, HB, HRC — твердость по Виккерсу, Бринеллю, Роквеллу соответственно, Па;
H_μ — микротвердость, Па;
$\sigma_в$ — временное сопротивление, Па;
$\sigma_т$ — предел текучести, Па;
$\sigma_{0,2}$ — предел текучести при растяжении, деформация 0,2 %, Па;
$\sigma_{0,001}$ — предел упругости при растяжении, деформация 0,001 %, Па;
δ — удлинение, %;
ψ — сужение поперечного сечения, %;
E_0 — стандартный потенциал, В;
$E_{н.з}$ — потенциал нулевого заряда, В;
$E_{н.п.з}$ — потенциал нулевого полного заряда, В;
i_0 — ток обмена, А/м^2;
μ_l, μ_n — холловская подвижность электронов и дырок соответственно;
$\varphi_в$ — высота потенциального барьера, эВ;
$\rho_к$ — контактное сопротивление, Ом·см^2;

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Золото

На ранних стадиях истории развития человечества, когда основой существования были собирательство и охота, когда возник культ предметов, вера в их магическое могущество, одним из важных тотемов стало золото. Яркое и блестящее самородное золото, так непохожее на обычные камни, как бы овеществляло солнечные лучи. Это получило отражение в самом названии металла у различных народов [1—6].

Добыча золота началась еще в конце каменного века. Оно известно всем древнейшим цивилизациям Земли. Так древним египтянам изделия из золота были известны за 12 тыс. лет до н. э. Древние Египет, Греция и Рим достигли высокого уровня развития технологии добычи золота из руд, их обогащения, рафинирования и обработки золота [1—6]. Интересно отметить, что технология получения тонкой фольги (0,01—0,001 мкм), известная древнеегипетским металлургам, была заново разработана в Европе только в XVIII в. н. э. В Египте в середине II тысячелетия до н. э. при фараоне Тутмосе II добывали до 50 т золота в год [2, 4].

С III тысячелетия до н. э. наряду с древним Египтом значительная разработка россыпей велась на территории Южной и Западной Африки, которая и сегодня остается основным производителем золота.

Крупнейшим золотодобывающим районом в Древнем мире была также Западная Европа. В I тысячелетии до н. э. в колониях на территории Пиренейского полуострова древние римляне добывали до 8 т золота в год. Золотые монеты стали главными в денежном обращении Европы. В VI в. до н. э. вели разработку золотых россыпей на Балканах. К V в. н. э. золотые месторождения в Европе были практически полностью исчерпаны.

В Азии следы древней золотодобычи находят в Иране, по берегам Персидского залива, в Аравии. Начиная с III тысячелетия до н. э. значительное количество золота добывали в Индии и в Тибете. В Китае во II тысячелетии до н. э. уже чеканили золотую монету. В I тысячелетии до н. э. началось освоение россыпей Белуджистана (Пакистан), Кашгарии (Китай), Западной Сибири, Приамурья, Средней и Малой Азии.

Судя по археологическим данным, разработка золота на американском континенте велась в основном на территории современных Мексики, Гватемалы, Колумбии, Панамы, Перу и Кубы — общая добыча золота в доколумбовый период составляет примерно 200 т [2—4]. Если учесть, что общее количество золота, добытого за всю многовековую историю развития человеческого общества, составляет около 80 тыс. т, то на долю древних веков приходится примерно 15 %. Для сравнения следует отметить, что с V по XV в., т. е. до открытия Америки, удалось добыть около 2500 т золота. Позднее (после XV в.) основная доля добычи золота приходится на долю Американского континента.

На территории России добыча золота началась также в глубокой древности. Имеются археологические данные о золотом промысле на Алтае в середине IV тысячелетия до н. э. Кавказским народам золотые изделия были известны за 3 тыс. лет. до н. э. В Казахстане, Сибири, на Урале, в Заволжье найдены золотые изделия бронзового века.

Древнерусское государство не имело своей золотодобывающей промышленности и покупало золото в Византии для изготовления монет и украшений. Зарождение золотодобывающей промышленности в России относится к началу XVIII в. Первоначально золото стали добывать при переработке золотосодержащих руд на Нерчинском и Колывано-Воскресенском заводах на Урале. В 1745 г. золотая россыпь была обнаружена крестьянином Ерофеем Марковым недалеко от Екатеринбурга (Свердловска). К концу XVIII в. на Урале, Алтае и Забайкалье было открыто несколько десятков коренных месторождений золота. До 1814 г. в России была добыта всего 21 т золота.

Открытие Л. И. Брусницыным (1814 г.) способа обогащения золотоносных песков и отмена государственной монополии вызвали бурный рост золотодобывающей промышленности во всех районах Урала, Западной Сибири (1827 г.), Алтая (1830 г.), Якутии (1840 г.), Забайкалья (1832 г.), Приамурья (1850 г.), Приморского края (1870 г.). Россия стала основной золотодобывающей державой [4]. После 1850 г. произошло резкое снижение доли добычи русского золота в связи с открытием и разработкой Калифорнийских россыпей. Затем золото было найдено в Австралии, в Америке (Колорадо, Дакота, Невада). К концу XIX в. мировой центр добычи золота переместился в Южную Африку, которая до сих пор остается основным поставщиком золота в капиталистическом мире. Следует отметить, что мировая добыча золота в XX в. сильно зависела от общего состояния экономики капиталистического мира. К 1940 г. в капиталистических странах добывалось 1140 т золота в год. В 1970 г. эта добыча превысила 1380 т в год. В последующие годы наблюдается заметное снижение добычи золота.

Серебро [6—8]

Из благородных металлов серебро наиболее широко распространено в природе. Содержание его в земной коре составляет $1\cdot10^{-5}$ % (по массе), что в 20 раз превышает содержание золота и приблизительно равно содержанию металлов платиновой группы. В отличие от золота оно редко встречается в самородном виде. Чаще всего серебро присутствует в рудах цветных металлов (цинка, свинца и др.) в виде сульфидных соединений.

Красивый внешний вид серебра и возможность длительного хранения, несомненно, привлекали внимание. Если желтый цвет золота ассоциировался у древних людей с солнцем, то блестящий белый цвет серебра — с луной, что отразилось в названиях этого металла. Более позднее латинское название серебра — аргентум — происходит от латинского корня белый, блестящий. Наряду с золотом и медью относится к числу первых металлов, освоенных человеком. Уже с глубокой древности в Южной Европе, на Ближнем и Среднем Востоке серебряная утварь передавалась по наследству. Серебро в виде слитков и рубленных кусков металла служило торговым эквивалентом.

Самые ранние крупные разработки серебра велись в Восточной части Малой Азии примерно в 4 тысячелетии до н. э. Позднее серебряные месторождения разрабатывались в Армении и Бактрии (верхнее и среднее течение Аму-Дарьи). Около 500 лет до н. э. началась разработка серебряно-свинцовых руд в Греции на знаменитых Лаурионских рудниках, которые в течение нескольких столетий были основой экономического могущества Афин; здесь в течение нескольких столетий было добыто более 77 тыс. т серебра. В более позднее время (VIII—XV вв.) серебро добывали в Трансильвании (Румыния) и Богемии (Чехия).

Особенно большой подъем в добыче и получении серебра произошел после открытия Америки. В Мексике, Боливии и Перу были открыты крупные и богатые месторождения серебра.

На территории СССР добыча серебра велась с древних времен в Закавказье и Башкирии. Однако до XVIII в. Русское государство не имело своей промышленности благородных металлов.. Крупные месторождения серебра в Забайкалье, на Алтае, в Средней Азии и на Кавказе стали разрабатываться лишь в XVIII в. Доля русского серебра в

мировой добыче была ничтожна (2,92 % в 1912 г.). В 1900 г. в России добыли всего 3240 кг, в то время как в США — 1803 т, Мексике — 1746 т, Боливии — 355 т. Количество серебра, добываемого в царской России, было недостаточным даже для внутренних потребностей.

По мере увеличения количества добываемого серебра совершенствовалась технология его добычи и очистки. Большой вклад в развитие металлургии серебра внесли русские ученые и мастера. Ивану Мокееву, мастеру Московского монетного двора, впервые удалось отделить золото от серебра. В 1721 г. из полученного по его способу золота и серебра были отчеканены специальные медали.

В 1752 г. академик У. Х. Сальхов предложил разделить золото и серебро азотной кислотой. Иван Шлаттер ввел пирометаллургический способ разделения серебра и золота, после чего следовала гидрометаллургическая обработка азотной кислотой полученного серебристого золота. Этот комбинированный способ аффинажа применяли на Петербургском монетном дворе до 1820 г.

Теоретические основы процесса цианирования были заложены П. Р. Багратионом, показавшим, что золото и серебро хорошо растворяются в слабых водных растворах щелочных цианидов. Он также установил ускоряющее действие воздуха на растворение золота и серебра и доказал возможность осаждения золота и серебра из цианистых растворов неблагородными металлами.

В 1802 г. француз д'Арсе изобрел аффинаж серебра серной кислотой. В этом процессе неочищенное серебро растворяют в кипящем медном купоросе, золото осаждается на дне, а серебро восстанавливается до металла медью или железом. Этот процесс получил широкое распространение в XIX в., но затем был вытеснен электролизом, при помощи которого из неочищенного серебряного анода получают кристаллическое серебро чистотой 99,9 %.

Платиновые металлы [6,8—17]

Археологические исследования показывают, что впервые люди встретились с платиной тысячелетия назад. Самородки платины находили вместе с золотом и называли «белым золотом» (Египет, Испания, Абиссиния), «лягушачьим» золотом (о. Борнео), «белым свинцом» (Восточная Сибирь) [6]. Уже в древние времена платину и ее сплавы с золотом использовали для изготовления зеркал, ювелирных изделий и украшений, бытовой утвари (Древний Египет 700 лет до н. э., римские колонии на Пиренейском полуострове 1 тыс. лет до н. э., государство инков на севере Эквадора, Колумбия).

К началу нашей эры платина была забыта и вновь открыта сравнительно недавно, после завоевания испанскими конкистадорами Южной Америки. Первое упоминание в средневековых европейских источниках о платине, как «светлом не плавящемся» металле было сделано итальянцем Ю. Скалингером в 1537 г. Приоритет же открытия платины признан за доктором Вудом (1749 г.). Первое научное описание платины было опубликовано Уотстоном в трудах Королевского общества в 1749—1750 гг. (Англия).

К концу XVIII столетия тяжелый белый металл все больше привлекает внимание химиков. Началось подробное изучение и разработка технологии получения ковкой платины. Чистую платину впервые удалось получить в 1803 г. Волластону, ему же принадлежит разработка первого промышленного способа получения ковкой платины [11]. Подробное изучение платиновой руды позволили ему в том же году обнаружить еще два элемента — палладий и родий. В 1804 году Теннант выделил иридий и осмий из черного осадка, оставшегося после растворения платиновой руды в царской водке [12]. Последний элемент платиновой группы был открыт только через 40 лет. Он был выделен из уральской платиновой руды профессором Казанского Университета К. К. Клаусом и назван им в честь России рутением [13].

Открытие в России платины как спутника золота относится к первой половине XIX в. (1819 г.). Первая промышленная платиновая россыпь была обнаружена на Урале в 1824 г. управляющим Гороблагодатскими горными заводами Н. Р. Мамышевым. Ему же принадлежат первые в России работы по очистке и изготовлению изделий из платины. До 1936 г., т. е. до разработки способа получения металлов платиновой группы из шламов медноникелевого производства, Урал давал большую часть мировой продукции металлов платиновой группы.

Роль русских ученых в развитии платинового дела, в изучении химии, металлургии, физикохимии и металловедения платиновых металлов очень велика. Большое значение для развития промышленности благородных металлов имела работа П. Г. Соболевского по изысканию сравнительно простого и безвредного способа аффинажа и получения ковкой платины [14]. Работа этого ученого по получению ковкой платины была первым научным трудом по порошковой металлургии. Современником П. Г. Соболевского К. К. Клаусом была создана химия платиновых металлов (XIX в.), разработаны методы разделения и аффинажа платиновых металлов, причем методы получения чистых платины и родия использовали в промышленности вплоть до 1929 г. [16]. Промышленный аффинаж уральской платины был организован в 1879 г. на Тентелевском заводе в Петербурге. Работами по аффинажу руководил Ф. В. Вильм, которому принадлежит также способ получения палладия через палладозамин, применяемый повсеместно до сих пор [16].

После Великой Октябрьской социалистической революции под руководством академиков Л. А. Чугаева и И. И. Черняева сотрудниками Института по изучению платины, а затем Института общей и неорганической химии (В. В. Лебединским, Н. К. Пшеницыным, С. Е. Красиковым, Н. И. Подкопаевым, О. Е. Звягинцевым и др.) совместно с работниками промышленности (проф. Н. Н. Барабошкиным, А. В. Мироновым, Н. Ф. Федоровым и др.) были решены важнейшие проблемы аффинажа платиновых металлов, их разделения и получения спектрально чистых золота, платины и палладия. Решение этих проблем позволило обеспечить нашу промышленность необходимыми платиновыми металлами.

С начала 1900 г. Н. С. Курнаков с сотрудниками провел цикл работ по исследованию металлических сплавов, особенностей их образования и влиянию различных факторов на их структуру и свойства [17]. Эти исследования физических и химических свойств компактных благородных металлов и их сплавов, работы по построению диаграмм состояния, диаграмм состав—свойство и выявлению особенностей физико-химического взаимодействия благородных металлов в дальнейшем продолжались в АН СССР под руководством В. А. Немилова, А. А. Рудницкого, продолжаются под руководством Е. М. Савицкого, в МГУ им. М. В. Ломоносова и других организациях страны.

За рубежом основные исследования благородных металлов сосредоточены в специальных лабораториях фирм «Джонсон Маттей и К» (Англия) и «Энгельгардт Кемикел Корпорейшен» (США), а также в Исследовательском институте металлохимии и благородных металлов (ФРГ). Среди зарубежных ученых следует отметить Е. Рауба, Оборовского и Цвигмана, Джаффи и Кнаптона, Лоебиха и Харриса, Шуберта, Дарлинга, работы которых связаны с исследованием структуры, механических и физических свойств благородных металлов, построением диаграмм состояния, изучением влияния различных факторов на хрупкость и обрабатываемость платиновых металлов.

1 ОСНОВНЫЕ РУДЫ И МИНЕРАЛЫ. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

1.1. Золото

Месторождения золота бывают трех типов, различающихся по условиям образования. 1. Месторождения коренные (эндогенные), возникновение которых связано с глубинными процессами. 2. Месторождения экзогенные, представленные в основном золотоносными россыпями и возникающие при разрушении коренных месторождений золота. 3. Метаморфизованные экзогенные месторождения — золотоносные конгломераты и песчаники, представляющие собой продукт преобразования древних россыпей.

Эндогенные месторождения золота наиболее разнообразны по составу. В многочисленных классификациях этих месторождений [22] учитываются глубина образования месторождений, влияние руд сульфидов и другие признаки. Упомянем лишь главные типы золоторудных месторождений.

Кварц-золоторудные и кварц-сульфидно-золоторудные месторождения, формирующиеся на больших и умеренных глубинах в обстановке высоких и средних температур, представлены жилообразными или линзовидными рудными телами, единичными протяженными жилами, системами жил и прожилков, зонами прожилковой и вкрапленной минерализации.

В кварц-золоторудных месторождениях рудные тела сложены агрегатами сливного и грубозернистого кварца с небольшим (1—5 %) количеством сульфидов (пирит, арсенопирит) [21]. Золото, обычно свободное, характеризуется неравномерным распределением с образованием столбообразных и гнездовидных обогащенных участков. В Советском Союзе месторождения этого типа встречаются в рудном поясе Енисейского кряжа, в Верхнеколымском районе, Южном Верхоянье и Узбекистане. За рубежом типичными представителями малосульфидных кварц-золоторудных месторождений являются золоторудное поле Колар (Индия), разрабатываемое на глубине более 3,3 км, месторождения Канады (Иеллоунайф), США (Мазер-Лод), Австралии (Грейт-Боулдер, Бендиго, Балларат).

Минеральный состав кварц-сульфидно-золоторудных месторождений значительно разнообразнее, чем кварц-золоторудных. Сульфиды составляют 15—30 % жильного выполнения. Кроме пирита, арсенопирита, сульфидов свинца, меди, цинка, распространены сульфосоли серебра, сурьмы, минералы висмута, теллуриды. Золото находится как в свободном, так и в дисперсном, распыленном в сульфидах состоянии. Распределение золота в рудных телах в значительной мере зависит от размещения сульфидной минерализации. Иногда сульфиды развиты в большем количестве, чем кварц (Дарасунское месторождение в Забайкалье). Кварц-сульфидно-золоторудные месторождения известны на Урале (Березовское, Кочкарское и др.), в Алтае-Саянском рудном поясе, Якутии, Казахстане. За рубежом месторождения этого типа развиты в США (Хомстейк), Канаде (Поркьюйайн), Бразилии (Морро-Велло) [21].

Промышленное значение кварц-золоторудных и кварц-сульфидно-золоторудных месторождений чрезвычайно велико. Они являются также основным источником россыпных месторождений золота.

Отдельную формацию золоторудных месторождений составляют малоглубинные месторождения золота, развитые преимущественно в областях интенсивной вулканической и субвулканической деятельности.

Характерные минералогические признаки месторождений этой формации заключаются в преобладании тонкозернистого халцедоновидного или гребенчатого кварца, в среднем незначительном количестве сульфидов, существенной роли сульфосолей и сульфидов серебра, преимущественно низкопробном золоте (проба 750—550). Золото неоднородное по составу, чаще мелкое до тонкодисперсного, местами в сочетании с более крупным, в виде скелетных сростков, проволочек, дендритов. Типично наличие в рудных телах участков, очень богатых золотом («рудных столбов»). В зависимости от развития в рудах сульфидов, сульфосолей и теллуридов различного состава выделяются следующие геохимические типы малоглубинных месторождений золота [18]: 1 — золото-серебряный, 2 — золото-серебряно-сурьмяный, 3 — золото-мышьяково-сурьмяный, 4 — золото-серебряно-свинцово-цинковый, 5 — золото-теллуровый и золото-селеновый.

В Советском Союзе малоглубинные месторождения золота распространены на северо-востоке (Охотско-Чукотский вулканический пояс), в Приморье, Забайкалье, Армении [23]. За рубежом они развиты в Восточных Карпатах (СРР, Трансильвания), США (Криппл-Крик, Комсток, Голдфилд и др.), Японии, Индонезии. Высокая концентрация золота в рудных столбах определяет важное промышленное значение малоглубинных месторождений.

К числу эндогенных месторождений золота принадлежат также его проявления в формациях существенно сульфидных руд [22]. Эти формации представлены колчеданными (медно-колчеданными, цинково-колчеданными, колчеданно-полиметаллическими), медно-никелевыми, медно-молибденовыми, иногда свинцово-цинковыми месторождениями. Золото в рудах этих месторождений диспергировано в виде мельчайших вкраплений в сульфиды железа, меди, свинца, цинка и извлекается при переработке руд попутно.

Экзогенные месторождения золота. Различают золотоносные зоны окисления рудных месторождений и золотоносные россыпи [22]. Золотоносные окисленные руды развиваются в рудных телах сульфидного состава в результате выщелачивания сульфидов атмосферными агентами. В большинстве известных рудных полей эти руды почти отработаны. Значительно большее промышленное значение имеют золотоносные россыпи.

Золотоносные россыпи широко распространены во всех золотоносных провинциях мира. Образование россыпей обусловлено воздействием на эндогенные золоторудные месторождения процессов физического и химического выветривания, деятельности рек, морей, ледников, ветра. Различают россыпи остаточные, речные, морские, ледниковые, золовые. Наиболее распространены аллювиальные (речные) россыпи. Золото при перемещении от коренных источников в россыпи подвергается окатыванию, истиранию, коррозии, но все же сохраняет ряд особенностей морфологии и состава, присущих первичному золоту. В большинстве россыпей главная масса золота представлена частицами величиной 0,5—4 мм, причем наиболее крупное золото располагается близ коренных месторождений. Совместно с золотом в россыпях концентрируются такие тяжелые минералы, как магнетит, ильменит, минералы олова, вольфрама, а в комплексных золотоплатиновых россыпях минералы платиноидов. Многие наиболее богатые россыпи были выработаны в XIX, начале XX в. В Советском Союзе золотоносные россыпи известны на Урале, в Западной Сибири, в Забайкалье, в Ленском и других районах [23]. За рубежом крупнейшие россыпи разрабатывались на Аляске, в Калифорнии и в других западных штатах США, в Австралии, Новой Зеландии, Канаде, Центральной и Южной Африке. В настоящее время роль золотоносных россыпей в общей добыче золота резко снизилась, но и для ряда стран она остается ведущей.

Метаморфизованные экзогенные месторождения золота представлены уран-золотосодержащими конгломератами [22]. Характерными представителями этого типа являются месторождения Витватерсранд (ЮАР), Жанобина (Бразилия), Блайнд-Ривер (Канада). Месторождение Витватерсранд является крупнейшим в мире по запасам и добыче золота. Золотосодержащие слои — рифы — в этом месторождении прослеживаются на десятки километров при мощности 0,3—3 м. Они сложены гальками молочно-белого кварца, прочно сцементированными мелкозернистым кварцем, пиритом и другими минералами. Золото находится в цементе, где оно образует тонкие (1—100 мкм) пленочные выделения в сульфидах. Помимо золота и урана, в рудах содержатся также платиновые металлы. Глубина разработки месторождения достигает в настоящее время 4000 м. Подобного типа золотых месторождений в СССР не обнаружено.

Минералы золота

Всего известно более 20 достоверно установленных минералов золота, представленных самородным золотом, его интерметаллическими соединениями с Ag, Cu, Hg, Bi, теллуридами золота, золота и серебра, золота и меди, золота, свинца и меди, сульфидами и селенидами золота и серебра. Наибольшее число минеральных видов составляют теллуриды и интерметаллические соединения золота.

Главным и наиболее распространенным минералом золота является самородное золото. Оно служит основным источником добычи золота в рудных месторождениях. К числу минералов золота, часто встречающихся в различных типах золоторудных месторождений, принадлежат сплав золота с серебром — электрум и теллуриды золота: калаверит — $AuTe_2$, креннерит — $(Au, Ag)Te_2$, сильванит — $AuAgTe_4$, петцит — $(Ag, Au)_2Te$.

Самородное золото. Постоянно содержит в виде примеси серебро. Не считая разновидностей, концентрация серебра в самородном золоте (c_{Ag}) колеблется от долей процента до десятков процентов. Содержание Au в самородном золоте (c_{Au}), отнесенное к сумме содержаний золота и серебра $c_{Au}/(c_{Au}+c_{Ag})$, получило название пробы золота. Известны также медистое, палладистое и висмутистое золото. Сингония кубическая. Размер элементарной ячейки $a_0=4{,}078$ Å. Цвет самородного золота золотисто-желтый (у богатых серебром разновидностей бледно-желтый, при повышенном содержании меди появляется розоватый оттенок). Твердость 2,5—3*, плотность $(156\cdot10^2—183\cdot10^2)$** (для чистого золота $193\cdot10^2$). Хорошо ограненные кристаллы золота встречаются редко. Наблюдались октаэдрические, кубооктаэдрические и ромбододекаэдрические формы кристаллов. Большая часть добываемого золота представлена зернами неправильной формы, включенными в кварцевую или рудную массу. Крупные золотники — «видимое золото» — встречаются относительно редко, часто золото образует мельчайшие зерна, иногда трудно различимые даже в полированных шлифах под микроскопом. Следует отметить многообразие форм выделения самородного золота в рудных месторождениях [22]. Помимо кристаллов и их сростков, наблюдаются дендриты с разнообразными рисунками ветвей и стволов, иглы, изогнутые проволочки, пленки, чешуйки, жилки. Большой интерес представляют самородки — крупные обособления золота. Самородки встречаются чаще в россыпях, чем в коренных месторождениях, на которые приходится не более 10 % общего количества известных находок.

---

* Здесь и далее твердость по шкале Мооса.

** Здесь и далее плотность в кг/м³.

Масса наиболее крупных уникальных самородков золота достигает десятков килограмм. На Урале в 1842 г. был найден самородок «Большой треугольник» массой 36 кг. Самые крупные самородки золота обнаружены в Австралии: «Плита Холтернана» — 93 кг, «Желанный незнакомец» — 70,9 кг и др.

Электрум — Au, Ag. Относится к изоморфному ряду Au—Ag, содержит 35—45 % Ag, сингония кубическая, цвет от светло-желтого до серебряно-белого, твердость 2—3, плотность $12\cdot10^3—15\cdot10^3$. Встречается значительно реже, чем самородное золото в ассоциации с серебросодержащими сульфидами.

Калаверит — $AuTe_2$. Химический состав: Au — 43,6 %, Te — 56,4 %, сингония моноклинная $C2/m$, $a=0{,}719$, $b=0{,}441$, $c=0{,}508$ нм, $\beta=90°\pm30'$. Цвет от латунно-желтого до серебряно-белого, твердость 2,5—3, плотность $(91\cdot10^2—94\cdot10^2)$. Встречается в виде кристаллов, зернистых агрегатов, единичных мелких зерен в ассоциации с самородным золотом, электрумом, а также другими теллуридами. На месторождениях Криппл-Крик (США) и Калгурли (Зап. Австралия) находится в ассоциации с креннеритом и сильванитом и является главным минералом золота.

Креннерит — $(Au, Ag)Te_2$. Химический состав: Au : Ag=2,7; при отношении 2,5 — Au 32,99 %, Ag 7,22 %, Te 59,79 %, сингония ромбическая $Pma2$, $a=1{,}654$, $b=0{,}882$, $c=0{,}446$ нм; цвет серебряно-белый, твердость 2,5, плотность 8620. В золото-серебряных месторождениях представлен агрегатами мелких зерен, иногда кристаллами в ассоциации с самородным золотом, теллуридами золота и серебра и сульфидами цветных металлов.

Сильванит — Au_5AgTe_4. Химический состав: Au 24,19 %, Ag 13,22 %, Te 62,59 % (при Au : Ag=1 : 1); сингония моноклинная $P2/c$, $a=0{,}896$, $b=0{,}449$, $c=1{,}462$ нм, $\beta=145°26'$; цвет в свежем изломе серебряно-белый, твердость 2, плотность 8070—8240. Образует разнообразные по форме, часто сдвойникованные кристаллы, дендритообразные выделения, зернистые агрегаты. Встречается совместно с другими теллуридами.

Петцит — Ag_3AuTe_2. Химический состав: Ag 42 %, Au 25,5 %, Te 32,5 %, сингония кубическая, $I4_132$, $a=1{,}038$ нм; цвет от свинцово-серого до стального-серого, твердость 2,5—3, плотность $91\cdot10^2$. В виде зернистых агрегатов встречается в золото-серебряных месторождениях в срастании с гесситом и другими теллуридами.

К числу редких и очень редких минералов золота относятся: амальгама золота — Au_2Hg_3, купроаурид — $AuCu_3$, аурикуприд — Au_2Cu_3, аргентокупроаурид — $Au_{2,9}Cu_{1,2}Ag$, мальдонит — Au_2Bi, ауростибит — Au_2Sb_2, ютенбогардтит — Ag_3AuS_2, фишессерит — Ag_3AuSe_2, мутманнит — $(Ag, Au)Te$, костовит — $CuAuTe_4$, монтбрейит — Au_2Te_3, нагиагит — $Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5-8}$, билибинскит — $Au_3Cu_2PbTe_2$, богдановит — $Au_5(Cu, Fe)_3(Te, Pb)_2$, бессмертновит — $Au_4Cu(Te, Pb)$.

1.2. Серебро

Основные типы месторождений

В природе серебро представлено двумя главными типами серебряной минерализации: 1) месторождениями, в которых преобладающими являются никель, медь, молибден, свинец, цинк, золото и другие металлы, а серебро находится лишь в виде примеси, и 2) месторождениями собственно серебряных руд, где серебро выступает как один из главных промышленных металлов [30].

В отличие от золота основные мировые запасы серебра сосредоточены в рудах месторождений с рассеянной серебряной минерализацией, из которых серебро извлекается попутно с другими металлами. Наибо-

лее интенсивно этот тип серебряной минерализации проявлен в медно-никелевых, медно-молибденовых, колчеданных, свинцово-цинковых, золоторудных и других месторожденнях.

В месторождениях сульфидных медно-никелевых руд главными рудными минералами являются сульфиды железа, никеля и меди, слагающие залежи, линзы и жилы сплошных руд и вкрапления в породах. Серебро присутствует в рудах как примесь, главным образом в медьсодержащих минералах и в виде собственных минералов, представленных самородным серебром, золотосеребряными сплавами и теллуридом серебра. Одним из типичных месторождений является Садбери в Канаде. Месторождения медно-никелевых руд известны в Советском Союзе, Австралии и других странах.

Медные молибденсодержащие прожилково-вкрапленные руды характеризуются сравнительно низкими содержаниямн серебра, но в связи с большими размерами добычи руд представляют важнейший промышленный источник серебра. Основными носителями серебра в рудах являются халькопирит, пирит, борнит, сфалерит, галенит и собственные минералы серебра. Известные мировые месторождения этого типа находятся в США (Биндхэм, Бьютт, Эли и др.), в Советском Союзе онн расположены в Армении (Каджаран), Казахстане (Коунрад, Бощекуль) и Средней Азии (Кальмакыр).

Колчеданные медно-свинцово-цинковые месторождения распространены в Советском Союзе (Урал, Рудный Алтай, Кавказ), Канаде, Австралии. В колчеданных рудах Урала серебряная минерализация связана в основном с наложенным медно-цинковым оруднением, развивающемся по более раннему серно-колчеданному. В алтайских месторождениях, помимо рассеяния серебра в сульфидах железа, меди, свинца и цинка, большое значение приобретают микровключения в этих сульфидах самородного серебра, его теллуридов и различных сульфосолей [20].

Одним из наиболее важных источников добычи серебра являются месторождения свинцово-цинковых руд, широко распространенные как за рубежом, так и во многих рудных поясах Советского Союза. Большой диапазон условий образования и различия в геологическом положении этих месторождений находят отражения в значительных колебаниях содержаиий серебра в рудах. Общей особенностью форм нахождения серебра в рудах месторождений этого типа является максимальное содержание его рассеянной формы в галените, достигающее десятых долей процента, и появление различных собственных минералов серебра на поздних стадиях формирования руд.

С золоторудными месторождениями постоянно бывает связаиа рассеянная серебряная минерализация, различающаяся в зависимости от минерального состава руд как по содержанию серебра, так и по формам его нахождеиия. В золото-кварцевых рудах серебро концентрируется в основном в самородном золоте в виде сплавов типа электрума и микровключений теллуридов серебра, а также серебра и золота. В золото-сульфидных рудах наряду с электрумом и теллуридами обычно встречаются самородное серебро, аргентит и сульфосоли серебра.

Собственные месторождения серебра представлены четырьмя типами рудиых формаций: серебряно-арсенидной, серебряно-свинцовой, серебряно-золотой и серебряно-оловянной [20]. Несмотря на очень высокие содержания серебра (от 500 г/т до 20—30 кг/т), в месторождениях этих формаций их доля в мировых запасах серебра не превышает 10 %.

В месторождениях серебряно-арсенидных руд самородное серебро и сульфосоли серебра и сурьмы, серебра и мышьяка сопровождаются арсенидами никеля и кобальта, минералами висмута, иногда урановой смолкой. Типичными представителями руд этого типа являются месторождения Кобальт, Большое Медвежье озеро (Канада), Иохимсталь

(ЧССР), Шнееберг (ГДР). Близко к этому типу месторождение Конгсберг (Норвегия), где в кальцитовых жилах преобладающее самородное серебро встречалось в виде проволоковидных кристаллических сростков, пластинок, иногда крупных самородков, хранящихся во многих минералогических музеях мира.

Месторождения серебряно-свинцовой формации отличаются от других месторождений свинцово-цинковых руд резкой обогащенностью серебром и нахождением в рудах большого числа собственно серебряных минералов: сульфидов, сульфоантимонитов, сульфоарсенитов, теллуридов серебра. К числу других главных сопровождающих минералов относятся серебросодержащие галенит и блеклые руды, сфалерит, пирит. Представители месторождений этой формации в Советском Союзе встречаются в Средней Азии, Верхояно-Колымском регионе и Восточном Забайкалье. За рубежом они известны в Мексике (Эль-Потози, Дель-Оро), Перу (Хуанчака, Колквикирка), ГДР (Френберг) [20].

Характерной особенностью месторождений серебряно-золотых руд является их приуроченность к районам проявления молодого вулканизма и формирование в близповерхностных условиях. Минералы серебра в рудах этих месторождений постоянно сопровождаются минералами золота. Наиболее широко развиты в рудах: сульфид серебра — аргентит, сульфоантимониты серебра, самородное серебро, электрум, теллуриды золота и серебра. В Советском Союзе месторождения этого типа располагаются на северо-востоке (Охотско-Чукотский вулканический пояс). За рубежом они развиты в США (Тонопа, Комсток), Японии (Кономан, Титэси), Мексике (Пачука), СРР (Сасар), ЧССР (Кремница) [20].

Для месторождений серебряно-оловянной формации характерна ассоциация минералов серебра — сульфоантимонитов серебра и серебра и свинца, сульфостаннатов серебра с сульфосолями олова и касситеритом (SnO_2). Типичные месторождения этой формации находятся в Боливии (Потоси, Оруро, Чокайя) и Аргентине (Пиркитас).

Минералы серебра

В природе известно свыше 80 минералов серебра, представленных самородным серебром и его интерметаллическими соединениями с Au, Cu, Hg, Sb, сульфидами, сульфосолями, теллуридами, селенидами, галогенидами серебра. Наибольшее число минеральных видов приходится на сульфосоли — сульфоантимониты, сульфоарсениты, сульфовисмутиты, сульфостаннаты серебра или его сочетания с медью, свинцом, ртутью, железом.

Следует отметить, что значительная, а во многих месторождениях основная масса серебра извлекается из галенита, блеклой руды, халькопирита, пирита и других сульфидов, в которых серебро является изоморфной примесью и возможно частично присутствует в виде мельчайших зерен серебряных минералов.

К главным минералам серебра, наиболее часто и в наибольших количествах встречающихся в рудах, принадлежат: серебро самородное, аргентит — Ag_2S, прустит — Ag_3AsS_3, пираргирит — Ag_3SbS_3, пирсеит — $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$, полибазит — $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$, гессит — Ag_2Te, кераргирит — AgCl.

Самородное серебро. Кроме химически чистого серебра, встречаются разновидности: кюстелит с изоморфной примесью золота до 10 % и выше, медистое серебро, сурьмянистое серебро и др. Сингония кубическая; размер элементарной ячейки a_0=0,4078 нм. Цвет в свежем изломе серебристо-белый, твердость 2,5, плотность ($10\cdot10^3$—$11\cdot10^3$). Правильно образованные кристаллы очень редки. Встречается иногда в виде дендритов, тонких неправильных пластин, листочков, волосовидных и проволочных форм. Наиболее распространены зерна неправильной формы,

большей частью очень мелкие, хотя известны и более крупные скопления — самородки, масса которых в отдельных месторождениях превышала 100 кг.

Аргентит — Ag_2S. Химический состав Ag 87,1 %, S 12,9 %. Сингония кубическая; размер элементарной ячейки $a_0=0,488$ нм. Известна также низкотемпературная ромбическая модификация Ag_2S — акантит, образующая параморфозы по аргентиту. Цвет аргентита свинцово-серый до железо-черного, твердость 2—2,5, плотность ($72\cdot10^3$—$74\cdot10^3$). Встречается в виде вкраплений, прожилок, примазок. Редко образует несовершенные кристаллы.

Прустит — Ag_3AsS_2 (65,4 % Ag, 15,2 % As, 19,4 % S) и *пираргирит* — Ag_3SbS_2 (59,8 % Ag) обладают во многом сходными физическими свойствами. Сингония тригональная, размеры элементарной ячейки соответственно: $a_0=1,077$, $c_0=0,867$ и $a_0=1,104$, $c_0=0,872$. Твердость 2—2,5, плотность $56\cdot10^2$ и $58\cdot10^2$. Цвет прустита ярко-красный, пираргирита темно-красный до железо-черного. Нередко встречаются в виде прекрасно образованных кристаллов, украшающих многие музеи мира.

Пирсеит — $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$ (78,4 % Ag) и *полибазит* — $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$ (75,5 % Ag) — мышьяк- и сурьмусодержащие сульфосоли серебра, моноклинные, таблитчатые. Цвет железо-черный, твердость 2—3, плотность 6150 и $63\cdot10^2$. В рудах образуют небольшие неправильной формы выделения, иногда кристаллы.

Гессит — Ag_2Te (63,3 % Ag, 36,7 % Te). Существует в двух полиморфных модификациях: кубической и моноклинной. Цвет свинцово-серый, твердость 2,5—3, плотность 8350. Встречается в виде агрегатов небольших зерен в золото-серебряных жилах совместно с другими теллуридами золота и серебра, свинца, пиритом, галенитом, тетраэдритом и др.

Кераргирит — AgCl (75,3 % Ag, 24,7 % Cl). Сингония кубическая, размер элементарной ячейки $a_0=0,554$ нм. Цвет или серый, или бесцветный, или с бурым (зеленоватым) оттенком. Твердость 1,5—2, плотность $55\cdot10^2$. Встречается в зонах окисления месторождений серебряно-свинцовых руд в виде корочек, кристаллических налетов, натечных роговидных или восковидных масс.

Большое число минералов серебра являются редкими. Они встречаются в рудах обычно в виде мельчайших выделений, обнаруживаемых лишь при наблюдении под микроскопом. Однако в отдельных месторождениях изредка встречаются более крупные скопления этих минералов. К числу редких минералов серебра относятся: мошелландсбергит — Ag_2Hg_3, парашахнерит — Ag_3Hg_2, шахнерит — $Ag_{1,1}Hg_{0,9}$, амальгама серебра — (Ag, Hg), дискразит — Ag_3Sb, ютенбогардтит — Ag_3AuS_2, штромейерит — $Ag_{1-x}CuS$, маккинстрит — $(Ag, Cu)_2S$, аргиродит — Ag_8GeS_6, канфильдит — Ag_8SnS_6, ксантоконит — Ag_3AsS_3, пиростильпнит — Ag_3SbS_3, миаргирит — $AgSbS_2$, стефанит — Ag_5SbS_7, арамайоит — $Ag(Sb, Bi)S_2$, матильдит — $AgBiS_2$, павонит — $AgBi_3S_5$, купропавонит — $Cu_{0,9}Ag_{0,5}Bi_{2,5}Pb_{0,6}S_5$, рамдорит — $Ag_2Pb_3Sb_5S_9$, фрейслебенит — $AgPbSbS_3$, диафорит — $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$, андорит — $AgPbSb_3S_6$, физелиит — $Ag_2Pb_5Sb_3S_8$, штернбергит — $AgFe_2S_3$, аргентопентландит — $Ag(Fe, Ni)_8S_8$, окартит — Ag_2FeSnS_4, ялпаит — Ag_3CuS_2, балканит — $Cu_9Ag_5HgS_8$, фурутобеит — $(Cu, Ag)_6PbS_4$, кутинаит — Cu_2AgS, новакит — $(Cu, Ag)_4As_3$, антимонпирсеит — $(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}$, полиаргирит — $Ag_{24}Sb_2S_{15}$, смитит — $AgAsS_2$, трехманит — $AgAsS_2$, лафитит — $AgHgAsS_3$, самсонит — $Ag_4MnSb_2S_6$, аркубисит — Ag_6CuBiS_4, ширмерит — $Ag_4PbBi_4S_9$, густавит — $Pb_5Ag_3Bi_{11}S_{24}$, эскимоит — $Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$, викингит — $Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$, аурейит — $Ag_{12,5}Pb_{15}Bi_{20,5}S_{52}$, трежурит — $Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$, биллинглеит — $Ag_7(As, Sb)S_6$, ленгенбахит — $(Ag, Cu)_2Pb_6As_4S_{13}$, овихиит — $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$, накасеит — $Pb_4Ag_3CuSb_{12}S_{24}$, гутчинсонит — $Ag_2(Pb, Tl)As_{10}S_{17}$, валлисит — $(Cu, Ag)TlPbAs_2S_5$, бенжаминит — $(Ag, Cu)_3(Pb, Bi)_7S_{12}$, беррит — $(Cu, Ag)_3Pb_2Bi_5S_{11}$, лазорит — $(Cu, Ag)_2PbBiS_{13}$, нейит — $(Cu, Ag)_2Pb_7Bi_6S_{17}$, агвиларит — $Ag_2(Se, S)$, науманит — Ag_2Se, крукесит — $(Cu, Tl, Ag)_2Se$, богдановичит — $AgBiSe_2$, фишессерит — Ag_3AuSe_2, эвкайрит — AgCuSe, эмпрессит — $Ag_{5-x}Te_3$, петцит — Ag_3AuSe_2, мутманиит — (Ag, Au)Te, волынскит—$AgBiTe_2$, телларгпалит — $(Pd, Ag)_3Te$, эмболит — Ag(Cl, Br), бидоит — $Pb_2AgCl_3F(OH)$, бромирит — AgBr, йодобромит — Ag(Cl, Br, I), майерсит — Ag_4CuI_5, йодирит — AgI, аргентоярозит — $AgFe_3[SO_4]_2[OH]_6$, аурорит — $(Mn^{2+}, Ag, Ca)Mn_3^{4+}O_7\cdot3H_2O$.

1.3. Платиновые металлы

Основные типы месторождений

Месторождения платиновых металлов относятся к следующим основным типам. 1. Эндогенные магматические месторождения, среди которых выделяют: а) самостоятельные платиновые месторождения (уральский тип) и б) комплексные сульфидные медно-никелевые. 2. Экзогенные россыпные месторождения.

К уральскому типу принадлежат месторождения платиновых металлов в ультраосновных породах (дунитах, реже перидотитах и пироксенитах). Платиновые минералы совместно с хромитом образуют небольшие жилообразные тела, гнезда, шлиры, вкрапленность. Реже минералы платины ассоциируются с титаномагнетитом или образуют вкрапленность среди дунита независимо от хромитовых скоплений. Минералы платиноидов в этих месторождениях представлены самородной платиной, иридистой платиной, осмиридом и иридосмином. Особенностью платиновой минерализации этого типа является преобладание тяжелых платиновых металлов: платины, иридия, осмия. Содержание палладия, родия и рутения зависит от содержания основных металлов.

В Советском Союзе, кроме месторождений платиноносного пояса Урала, ныне уже выработанных, к этому типу можно отнести и небольшие месторождения Алданского щита [18].

Месторождения платиновых металлов в Эфиопии, ЮАР, Зимбабве и других странах встречаются связанными с платиноносными дунитами.

Месторождения платиноносных сульфидных руд медно-никелевого типа характеризуются приуроченностью к крупным расслоенным интрузиям пород основного состава. Платиновое и медно-никелевое оруденение тесно связаны между собой. Сульфиды (пирротин, халькопирит, пентландит) и минералы платиновых металлов тяготеют к нижним дифференциатам интрузий, где они образуют вкрапленные выделения или жильные и лентообразные залежи. В отличие от руд уральского типа в медно-никелевых сульфидах платиноносных рудах значительно больше палладия (часто он преобладает над платиной), родий и рутений по содержанию превышают иридий и осмий; состав минералов платиновых металлов весьма разнообразен: кроме самородной платины и ее упорядоченных разностей, содержащих другие платиноиды и Fe, Cu, Ni, Co, широко распространены соединения платиновых металлов с Sn, Pb, Bi, As, Sb и Te [18]. В месторождениях этого типа платиновые металлы обычно извлекаются из руд попутно с медью, никелем и другими ценными компонентами.

Среди зарубежных платиноносных сульфидных медно-никелевых месторождений наиболее крупными являются некоторые месторождения Бушвельдского интрузивного комплекса (ЮАР) и Садбери (Онтарио, Канада).

Месторождения, связанные с Бушвельдским интрузивным комплексом, представляют собой пластообразную залежь, названную «горизонтом» или в честь открывшего ее геолога «рифом Меренского». Она протягивается на сотни километров и обладает высоким содержанием и огромными запасами платиновых металлов. В отличие от других месторождений этого типа «риф Меренского» представляет собой собственно платиновое месторождение: платина и палладий в нем основные, а не попутно добываемые компоненты руд.

Другой особенностью месторождений Бушвельда является преобладание платины над палладием. Наиболее широко распространены минералы платины — ферроплатина, брэггит, куперит, мончеит, сперрилит и др. В Бушвельдском интрузивном комплексе встречены также трубообразные и столбообразные тела крупнозернистых дунитов. Эти дунитовые «трубки» (Онфервахт, Дрикоп, Моихук и др.) содержат значительные количества платиновых металлов.

Месторождение Садбери (Канада), разрабатывающееся еще с 1883 г., до открытия платиновых месторождений в ЮАР, являлось основным производителем платины и палладия в мире. В медно-никелевых рудах, добываемых на многочисленных рудниках, содержания платины и палладия примерно одинаковы и значительно превышают содержания остальных платиноидов. Преобладающими минералами платиновых металлов в Садбери являются сперрилит и теллуриды платины и палладия (мончеит, майчнерит).

В Советском Союзе к месторождениям платиноносных медно-никелевых сульфидных руд относятся месторождения Норильского района [18]. В рудах палладий преобладает над платиной. Платиновые металлы распределяются в зависимости от минерального состава руд. В рудах, сложенных преимущественно сульфидом железа (пирротиновые руды), наряду с главными платиноидами — палладием и платиной — концентрируется большая часть родия, иридия, рутения и осмия. Эти платиноиды-спутники не образуют собственных минералов и рассеиваются в виде твердых растворов в главных рудообразующих сульфидах. Руды, в составе которых преобладают сульфиды меди и железа — минералы группы халькопирита, характеризуются повышенным содержанием платины и палладия и практически отсутствием платиноидов-спутников. Платина и палладий образуют в этих рудах многочисленные минералы, главные из которых: ферроплатина, атокит, рустенбургит, звягинцевит, паоловит, плюмбопалладинит, полярит, сперрилит, котульскит, куперит, высоцкит [19]. Платиновые металлы определены также в составе медно-никелевых сульфидных руд Печенгского и Мончегорского месторождений на Кольском полуострове [19].

Экзогенные месторождения. По условиям образования месторождения платиновых металлов и золота этого типа во многом сходны. Они часто встречаются совместно в золото-платиновых россыпях.

Платиноносные россыпи являются основным типом экзогенных месторождений платины. Известны на Урале (СССР), в Колумбии, на о. Тасмания, в Калифорнии и Орегоне (США) [19]. В основном отличия этих месторождений проявляются в минеральном составе россыпей и содержании в них платиновых металлов. Выделяются собственно платиновые россыпи и россыпи, обогащенные осмием и иридием. Основным минералом платиновых россыпей является ферроплатина, самородная платина и ее разновидности. В россыпях второго типа вместе с ферроплатиной широкое распространение имеют минералы типа иридосмина и осмирида. Характерной чертой всех россыпных месторождений платиновых металлов является практически полное отсутствие в них палладия.

Месторождение древних метаморфизованных россыпей Витватерсранд (ЮАР) отличается от обычных россыпей не только высокими содержаниями иридия и осмия, но и является крупнейшим в мире по запасам золота и урана.

Месторождения в зоне выветривания при окислении на месте коренных платиноносных пород образуются довольно редко. Наиболее крупные находятся в Западной Эфиопии. Высокие концентрации платиновых металлов связаны с латеритным элювием окисленных платиноносных дунитов.

Минералы платиновых металлов

Число известных минералов платиновых металлов за последние двадцать лет возросло практически в 8 раз и сейчас достигает 90 [23]. Среди минералов платиновых металлов можно выделить: 1) самородные платиноиды и природные сплавы на их основе; 2) интерметаллические соединения платиновых металлов с Sn, Pb, Bi, As, Sb и Te; 3) сульфиды, арсениды и сульфоарсениды платиноидов [19].

По числу минералов первое место занимает палладий, затем идет платина. Иридий, рутений и осмий самостоятельных минералов образуют очень мало. Что касается родия, в настоящее время известно только два минерала (родий самородный и холлингвортит). В основном Ru и Rh входят в виде изоморфной примеси в минералы Pt, Pd, Ir и Os.

Наиболее распространенными являются самородная платина — Pt (и ее разновидности) и изоферроплатина — Pt_3Fe, иридосмин — Os, Ir, сперрилит — $PtAs_2$, куперит — PtS, брэггит — (Pt, Pd, Ni)S, лаурит — RuS_2, атокит — Pd_3Sn и рустенбургит — Pt_3Sn, паоловит — Pd_2Sn, станнопалладинит и другие минералы системы Pd—Sn—Cu, мончеит — $PtTe_2$, майчнерит — PdBiTe и некоторые другие.

Самородная платина, ее разновидности и ферроплатина. Содержание примесных компонентов (Fe, Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Ru, Pd) в самородной платине составляет до 5 % (по массе). Разности с содержанием >5 % (по массе) железа — железистая платина, меди — медистая платина (ранее купроплатина), никеля — никелистая платина, палладия — палладистая платина, иридия — иридистая платина, родия — родистая платина. При содержании железа около 20—25 % (ат.) минерал называется изоферроплатиной (Pt_3Fe). Соединение с 50 % (ат.) Fe—PtFe — тетраферроплатина. Цвет всех минералов и разновидностей от серебряно-белого до стального-серого. Твердость около 4—4,5, ковкие; плотность колеблется от $15\cdot10^3$ до $21\cdot10^3$ (примеси, особенно группы железа, понижают плотность); кубическая сингония (за исключением тетрагональной тетраферроплатины). В ряду: самородная платина и ее разновидности — изоферроплатина (Pt_3Fe) — тетраферроплатина (PtFe) — наблюдается упорядочение атомов Fe в структуре, что приводит к превращению кубической гранецентрированной ячейки ($Fm3m$, $a_0=0{,}39237$ нм) самородной платины в кубическую примитивную ($Pm3m$) изоферроплатины и тетрагональную тетраферроплатины.

Богатые железом разновидности, особенно ферроплатина, сильно магнитны. Это свойство используется при извлечении их из руд методом магнитной сепарации.

Самородная платина и ферроплатина встречаются в россыпях в виде самородков комковатой неправильной формы. По величине они

обычно значительно уступают золотым самородкам, хотя известны и гиганты массой более 5 кг. Самый крупный из добытых в мире самородков платины весил 9635 г (Урал, россыпи).

В рудах магматических месторождений разновидности самородной платины образуют каймы в сложных срастаниях с другими минералами платиновых металлов и хорошо образованные кристаллы (пластинчатые и кубические) размером до сотни микрон.

Иридосмин [55—80 % (ат.) Os, 45—20 % (ат.) Ir] характерен для россыпных месторождений. Часто образует включения в железистой платине. Самостоятельные образования — таблитчатые кристаллы гексагонального или тригонального облика. Цвет серовато-желтоватый, спайность по (0001) совершенная, твердость 6—7, плотность около $2 \cdot 10^3$. Может содержать Pt, Rh, Ru, Pd, Cu, Fe. В отраженном свете белый, слегка желтоватый; анизотропен (цветные эффекты в оранжево-красных и синевато-голубых тонах). Двуотражение заметно на воздухе (голубовато-серые и желтовато-белые тона). Гексагональный, $a_0=0{,}27361$, $c_0=0{,}43417$ нм (для $Os_{65}Ir_{35}$).

Сперрилит — минерал, обнаруженный в месторождениях платиновых металлов практически всех типов. В составе, кроме Pt (56,53 %) и As (43,42 %), могут присутствовать Rh, Sn, Fe, Sb, Cu. Образует ромбические и октаэдрические кристаллы размером иногда до 1,5—2 см. В шлифах серебристо-серый. Под микроскопом белый со слабым голубоватым оттенком. Изотропный, твердость 8, кубическая сингония; структура типа пирита, $a_0=0{,}594$ нм.

Куперит (85,89 % Pt, 14,11 % S). Иногда содержит палладий (единицы %), следы никеля, рутения, иридия. Твердость 4,5, спайкость проявляется по (101), плотность $95 \cdot 10^2$. В отраженном свете серовато-коричневый, анизотропный (цветные эффекты от коричнево-желтого до серого тонов); тетрагональная сингония; $a_0=0{,}348$, $c_0=0{,}6113$ нм, $c/a=1{,}758$.

Брэггит (58,2 % Pt; 18,1 % Pd; 4,7 % Ni; 19,0 % S) был открыт при рентгенометрическом анализе продуктов переработки руд Бушвельдского интрузивного комплекса. Всегда содержит, помимо основных компонентов (Pt, Pd и S), до 5 % Ni. В полированных шлифах коричневато-серый, двуотражение слабое, анизотропен, твердость примерно 5, тетрагональный; $a_0=0{,}6383$, $c_0=0{,}06593$ нм, $c/a=1{,}033$. Структура сходна со структурой синтетического PdS.

Лаурит (61,33 % Ru, 38,67 % S) характерен для платино-золотых россыпей о. Борнео. Иногда содержит Os, Ir. Образует кристаллы октаэдрического, кубического и додекаэдрического вида. Твердость 7,5—8,0, плотность $7 \cdot 10^3$. В полированных шлифах серовато-белый (с голубоватым оттенком); изотропен; кубический; структура типа пирита; $a_0=0{,}5601$ нм.

Атокит и рустенбургит — минералы, характерные для медно-никелевых месторождений. Разности, отвечающие чистым Pd_3Sn (атокит) и Pt_3Sn (рустенбургит), в природе встречаются крайне редко. Обычными являются платинистый атокит — $(Pd, Pt)_3Sn$ и палладистый рустенбургит — $(Pt, Pd)_3Sn$, содержащие также до 6 % Pb, никель, медь, мышьяк, сурьму и т. д. (доли %). Минералы образуют ряд твердых растворов Pd_3Sn—Pt_3Sn, тесно смыкающийся со звягинцевитом (Pd_3Pb). Свойства всех разновидностей очень сходны. Иногда образуют кристаллики округлой формы размером до 150—200 мкм, чаще участвуют в срастаниях, содержащих и другие минералы платиновых металлов. Цвет отдельных зерен розовато-серебристый, под микроскопом белый; кристаллы изотропные; отражение высокое; ковкие; кубические. Структура типа меди, но с частично упорядоченным расположением атомов в кубической ячейке. Пространственная группа *Pm3m*, $a_0=0{,}401$ нм (для чистых Pd_3Sn и Pt_3Sn; примеси понижают a_0).

Паоловит (63,8 % Pd; 36,2 % Sn) — один из характерных минералов платиновых металлов медно-никелевых сульфидных руд. Образует выделения неправильной формы в срастании с соболевскитом (PdBi), сперрилитом и др. Иногда можно наблюдать кристаллы тригонального вида. В качестве примесей отмечаются Pt, Pb и Bi (десятые доли %). Твердость примерно 6; ковкий; в отраженном свете сиреневато-розовый. Двуотражение отчетливое (от темного сиреневато-розового до бледно-розового). Анизотропия сильная с яркими цветными эффектами в оранжево-красных и темно-синих тонах. Ромбический; структура типа $\delta=Ni_2Si$, $a_0=0{,}811$; $b_0=0{,}5662$; $c_0=0{,}4324$ нм.

Станнопалладинит и другие минералы системы Pd—Sn—Cu — группа минералов платиновых металлов, представители которой обнаружены только в Норильских месторождениях. Содержат переменные количества меди [от 6 до 16 % (по массе)]. Часто в составе определяют платину.

Эти минералы встречаются в богатых медью сплошных рудах, отличительным их признаком является розоватый цвет и неправильная форма выделений. Часто наблюдаются срастания с другими минералами платиновых металлов. Очень ковкие; твердость 3,5—4. Выделяются следующие природные фазы: Pd_2SnCu (кабриит), $Pd_5Sn_4Cu_3$ (таймырит?), $Pd_5Sn_2Cu_1$ (станнопалладинит?). Твердость их в пределах 4,5—5,5. Под микроскопом розовые разных оттенков; анизотропные.

В основе структуры всех этих минералов лежит кубическая структура типа Cu_3Au. Упорядоченное распределение атомов Pd и Cu вызывает понижение симметрии структуры до тетрагональной и ромбической.

Мончеит (43,33 % Pt и 56,67 % Te), кроме основных компонентов (Pt и Te), содержит Pd, Bi, Ni, Sb. Встречается в виде мельчайших зерен среди сульфидов. Чаще всего образует срастания с майчнеритом и котульскитом. Твердость 3,5; в отраженном свете белый; даже в воздухе заметно двуотражение. Сильно анизотропный (цветные эффекты от желто-коричневого до темно-коричневого); гексагональный; $a_0=0{,}4049$, $c_0=0{,}5288$ нм, $c/a=1{,}281$. Структура типа CdI_2.

Майчнерит (24,0 % Pd, 28,8 % Te, 47,2 % Bi) образует срастание с другими висмуто-теллуридами палладия и платины. Твердость примерно 5,5; плотность $104 \cdot 10^2$. Под микроскопом серовато-белый. Изотропный; кубический; структура типа NiSbBi (упорядоченный FeS_2 — пирит), отдельные разности с отношением $Te:Bi>1$ имеют неупорядоченную структуру типа пирита; $a_0=0{,}665$ нм.

Большинство отдельных минералов платиновых металлов встречается крайне редко. Многие из них известны лишь в единичных находках.

Можно представить эти известные (и достоверные) в настоящее время минералы в виде следующего перечня: 1) минералы платины: туламинит — Pt_2FeCu; ниггліит — PtSn; геверсит — $PtSb_2$; инсизваит — $PtBi_2$; штумпфлиит — PtSb; хоигшиит — PtCuAs; йиксунит — PtIn; платарсит — PtAsS; геикинит — $(Pt, Pd)_4Sb_3$; масловит — PtTeBi; 2) минералы палладия: палладий самородный; потарит — PdHg; темагамит — Pd_3HgTe_3; арсенопалладинит — $Pd_8(As, Sb)_3$; атенеит — $(Pd, Hg)_3As$; боровскит — Pd_3SbTe_4; фрудит — $PdBi_2$; гуанглинит — Pd_3As; котульскит — PdTe; соболевскит — PdBi; меренскиит — $PdTe_2$; остербошит — $(Pd, Cu)_7Se_5$; кейтконит — $Pd_{5+x}Te_{2-x}$; палладоарсенид — Pd_2As; плюмбопалладинит — Pd_3Pb_2; полярит — Pd(Pb, Bi)—Pd(Bi, Pb); стибиопалладинит — $Pd_{5+x}Sb_{2-x}$; стиллуотерит — Pd_8As_3; садбериит — PdSb; теларгпалит — $(Pd, Ag)_{4+x}Te$; теллуропалладинит — Pd_9Te_4; тестибиопалладит — PdSbTe; винсентит — $(Pd, Pt)_3(As, Sb, Te)$; мертиит — (Pd,

Cu)$_5$(Sb, As)$_2$; изомертилит — (Pd, Cu)$_{11}$(Sb, As)$_4$; высоцкит — (Pd, Ni, Pt)S; звягинцевит — Pd_3Pb; маякит — PdNiAs; урванцевит — Pd(Bi, Pb)$_2$; 3) минералы родия: родий самородный; холлингвортит — RhAsS; 4) минералы иридия; иридий самородный и разновидности; осмирид — Ir, Os; иридоарсенид — $IrAs_2$; ирарсит — IrAsS; 5) минералы рутения: рутений самородный и разновидности; рутенарсенид — RuAs; 6) минералы осмия: осмий самородный и разновидности; осарсит — OsAsS; эрилкманит — OsS_2; омейит — $OsAs_2$.

2 ПОЛУЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРОИЗВОДСТВО ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ НИХ

2.1. Получение золота

Основными факторами, определяющими схему переработки золотосодержащих руд, являются:

1. Минеральный состав и физические характеристики руд, в частности их крупность, твердость и абразивность;
2. Состояние золота в рудах (крупность частиц, ассоциации с другими минералами, характеристики поверхности золотин).

Одна из комбинированных технологических схем приведена на рис. 2.1 [25].

За последнее десятилетие в СССР получила широкое развитие гидрометаллургия на основе сорбционных и экстракционных процессов. Использование этих процессов и особенно сорбции из пульп открыло доступ к весьма бедным источникам сырья и обеспечило наиболее эффективную комплексную переработку руд и концентратов.

Впервые в мировой практике процесс сорбции золота из рудных пульп был осуществлен в СССР в 1969 г. В настоящее время процесс успешно используется на ряде предприятий, перерабатывающих различные типы бедных золотосодержащих руд [26]. При использовании процесса сорбционного выщелачивания или сорбции из пульп весьма эффективно решается задача комплексного использования минерального сырья, попутно извлекаются серебро, металлы платиновой группы, вольфрам и др.

Золотосодержащие руды весьма различны по химическому и минералогическому составам, вследствие чего их переработка осуществляется по различным технологическим схемам, включающим там, где это целесообразно, операции гравитационного и флотационного обогащения.

При разработке сорбционной технологии извлечения золота следует выделять три основных типа технологических схем переработки золотосодержащих руд.

1. Сорбционное извлечение золота, осуществляемое из всей массы руды при наличии в ней мелкодисперсного золота, не извлекаемого гравитационным обогащением (рис. 2.2).
2. Сорбционное извлечение золота, осуществляемое из хвостов гравитационного обогащения руды при наличии в ней свободного золота (рис. 2.3). Следует отметить, что первичные гравиоконцентраты во многих случаях удается довести путем переочистки на концентрационных столах до золотой головки, содержащей 20—40 % золота.

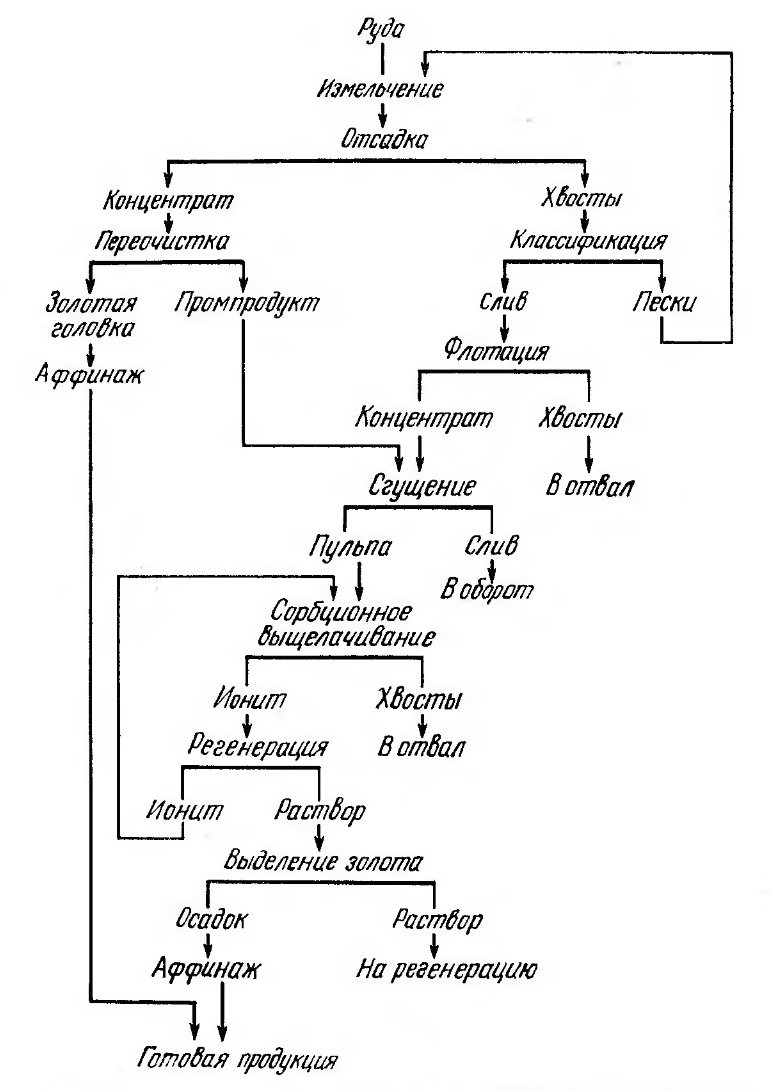


Рис. 2.1. Флотационно-сорбционное извлечение золота из руд, содержащих сульфидные минералы

3. Сорбционное извлечение золота, осуществляемое из флотоконцентратов в случаях, когда химический и минералогический составы руд позволяют проводить флотационное обогащение с получением отвальных по золоту хвостов флотации. Если вещественно-минералогический

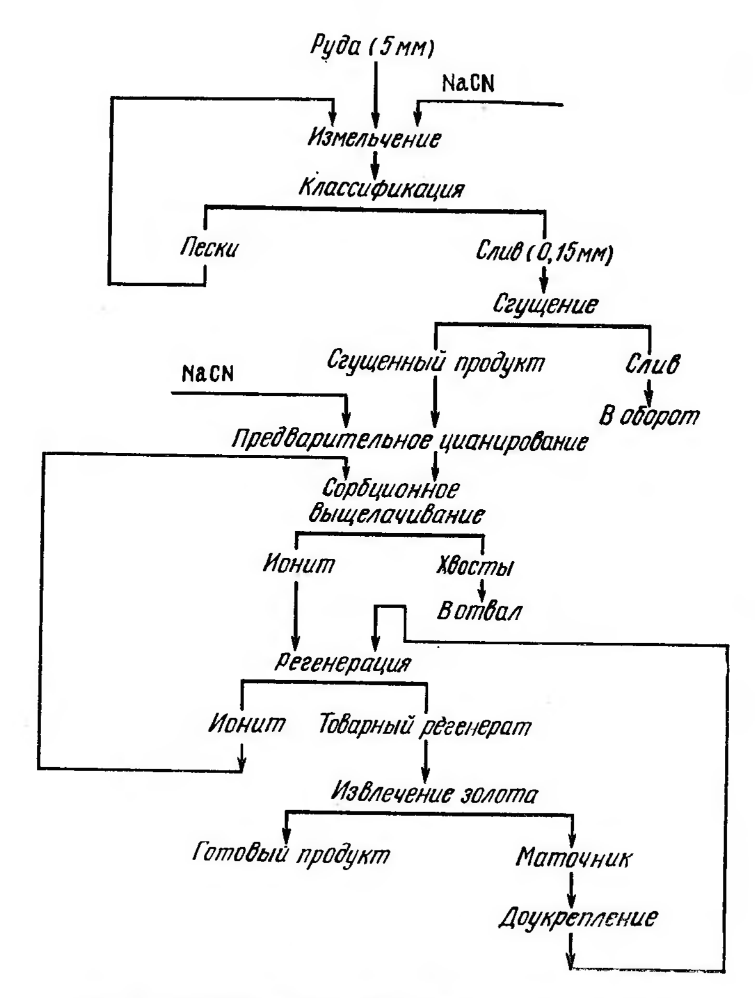


Рис. 2.2. Сорбционное извлечение золота из руд глинистого типа

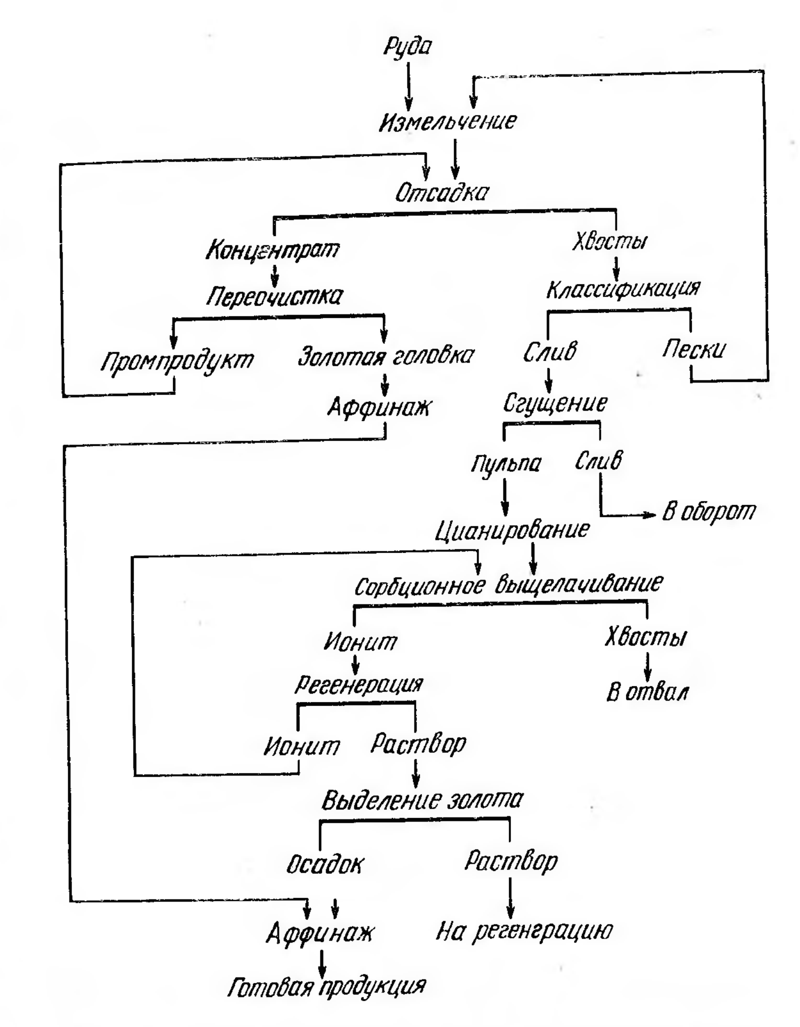


Рис. 2.3. Сорбционное извлечение золота из руд, содержащих свободное золото

состав руд определяет необходимость флотационного обогащения и при этом не обеспечивается получение отвальных хвостов флотации, сорбционное извлечение золота осуществляется по раздельной или совмещенной схемам как из флотоконцентратов, так и хвостов флотации. Золотосодержащие сульфидные минералы подвергают окислительному обжигу или автоклавному окислению.

В последние годы повышенное внимание уделяется методам подземного выщелачивания бедных золотосодержащих руд, а также разработке безотжиговой схемы извлечения золота из упорных мышьяксодержащих руд и концентратов с применением бактериального выщелачивания.

2.2. Получение серебра

Из серебряных руд добывается лишь 20 % всего серебра, остальная же часть извлекается при комплексной переработке руд цветных металлов: свинцово-цинковых, медных, золотых, оловянистых и др. [27].

Руды, серебро в которых составляет основную, а в ряде случаев и единственную ценность перерабатываемого сырья, относят к категории серебряных.

Наиболее употребляемые схемы переработки серебряных руд приведены на рис. 2.4 [27].

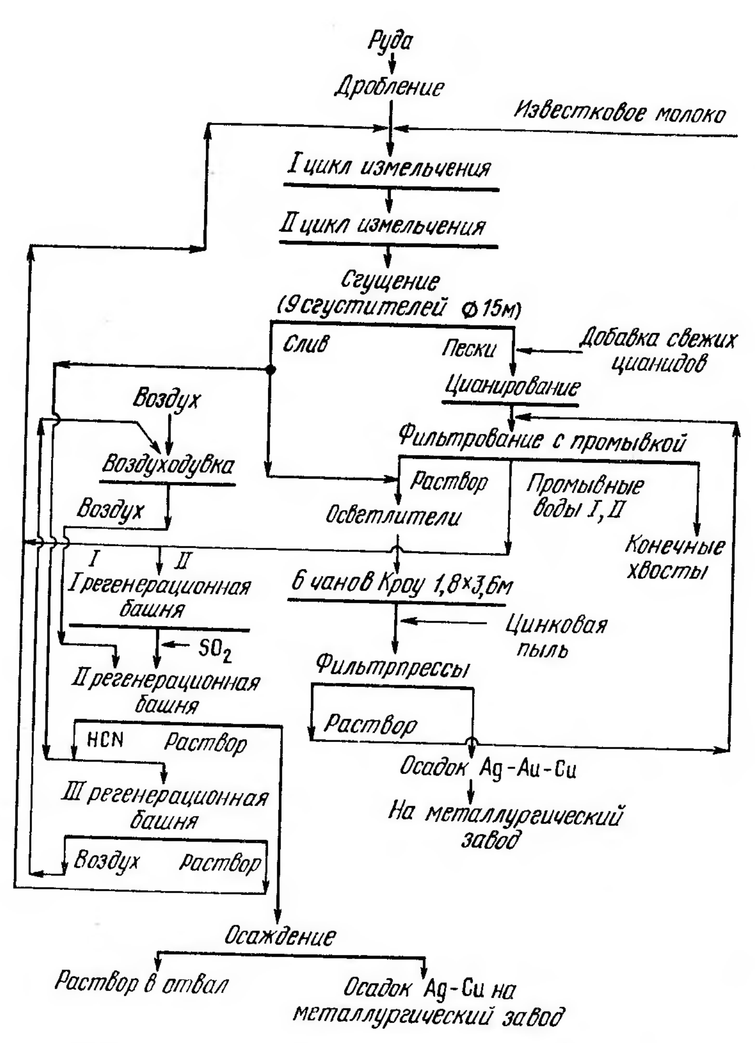


Рис. 2.4. Схема переработки руды на цианистом заводе «Лорето»

2.3. Получение платиновых металлов

Основными источниками получения металлов платиновой группы являются отходы медно-никелевого производства, полученные в результате переработки сульфидных полиметаллических руд [24].

Химический передел богатых платиновыми металлами шламов на аффинажных заводах первичного и вторичного сырья за некоторыми отклонениями проводится по схемам, аналогичным представленным на рис. 2.5 [28].

Национальным институтом металлургии (ЮАР) разработана новая технология аффинажа металлов платиновой группы: иридия, родия, рутения [29]. Технология основана на образовании сплава платиноидов с аммонием, который облегчает перевод их в раствор для последующего разделения. В результате сокращения числа операций время переработки снижается с 4—6 мес. до 20 сут. Чистота получаемых металлов выросла до 99—95 %, а их извлечение повысилось до 97—98 %.

2.4. Производство полуфабрикатов из благородных металлов и сплавов

За последние 20—25 лет в связи с развитием электротехники, электроники, радиотехники, химии и других отраслей промышленности резко возросло потребление изделий из благородных металлов.

Актуальнее стали вопросы разработки технологических процессов, новых материалов, экономии и рационального использования благородных металлов, повышения качества изделий из них [29].

2.4.1. Плавка и литье

Благородные металлы обладают довольно широким диапазоном относительно высоких температур плавления от 960,5 до 3050 °С, плотностей от 10500 до 22650 кг/м³, большой растворимостью водорода, кислорода и другими специфическими свойствами, от которых зависит выбор тех или иных методов плавки и литья. Плавка и литье золота, серебра известны с древнейших времен и в основном не представляют трудностей. На практике используется большое количество различных видов плавки и литья платиновых металлов и сплавов, а вследствие небольшой массы получаемого слитка (от нескольких грамм до нескольких десятков килограмм) технологию плавки и литья платиновых металлов можно отнести к области микрометаллургии.

В первой половине прошлого века изделия из платины изготавливали методом порошковой металлургии, разработанным впервые в России. Следующим этапом в металлургии платины явилась плавка платины водородно-кислородным пламенем в печи, сделанной из блоков обожженного известняка. С изобретением высокочастотной индукционной печи типа АЯКС фирма «Джонсон Маттей и К°» (Англия, 1920 г.) впервые использовала ее для плавки платины. Тигель для печи готовился из размолотого очищенного песка циркона; в одном тигле производилось до 50 плавок платины массой около 3 кг.

В настоящее время в промышленности используется более десяти различных видов плавки (табл. 2.1) и литья (табл. 2.2) благородных металлов и их сплавов, но наиболее распространенным является индукционный метод плавки. Масса плавки платины достигла 25—30 кг и более, стойкость отдельных тиглей доходит до 150—200 плавок, при плавке в вакууме стойкость тиглей резко снижается до 40—50 плавок.

Вместе с тем перспективными для плавки платиновых металлов и сплавов являются современные высокоэффективные новые методы плавки: плазменно-дуговая, электронно-лучевая, левитационная, в которых отсутствует огнеупорный плавильный тигель и связанные с ним проблемы неметаллических засоров, включений, загрязнения расплава платины металлами, восстановленными из огнеупорных окислов.

Вакуумно-индукционная плавка

Как отмечалось выше, плавка платиновых металлов и сплавов на их основе производится в основном в индукционных высокочастотных пе-

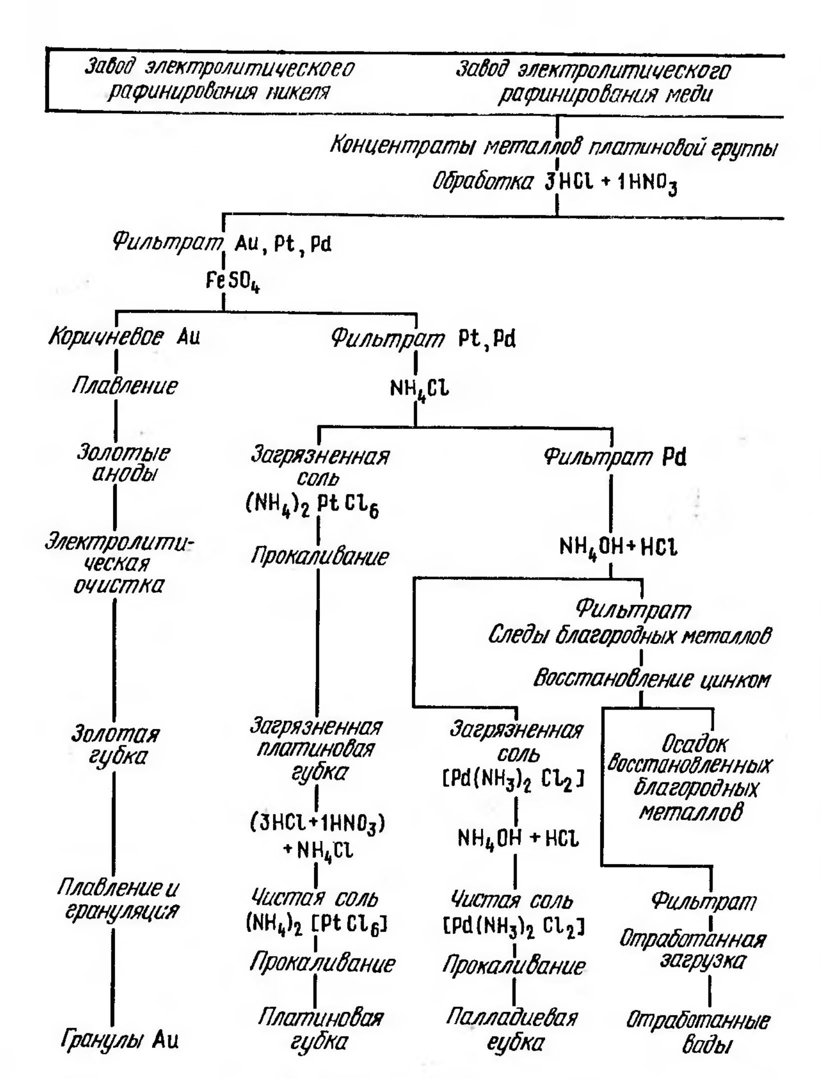
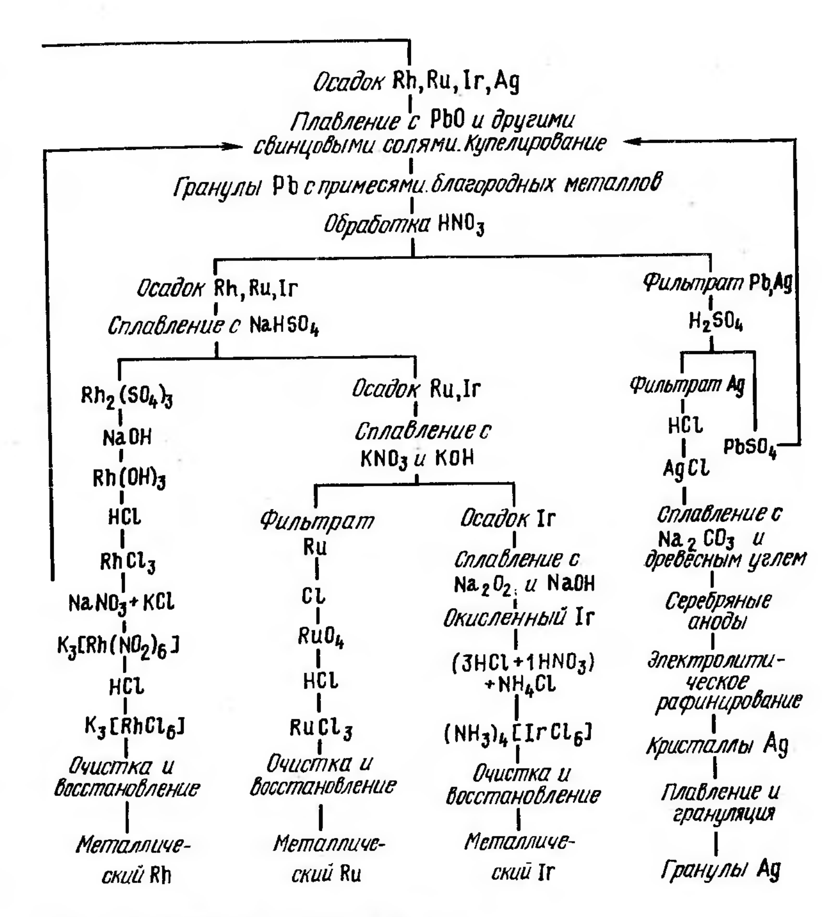


Рис. 2.5. Технологическая схема извлечения и разделения металлов платиновой

чах, обеспечивающих высокую производительность, стабильный химический состав, возможность создания простой системы защитной среды или вакуумирования.

Для плавки платиновых металлов вакуум 13,3—106,4 Па является оптимальным и достаточным для получения плотных слитков. Более глубокий вакуум ($1{,}3\cdot10^{-1}$—$1{,}3\cdot10^{-3}$ Па) необходим для плавки сплавов, в состав которых входят легко окисляющиеся элементы, например вольфрам, рений, молибден, хром, цирконий и др. Увеличение глубины вакуума и соответственно времени плавки приводит к повышению по-



группы на Садберийских рудниках в Канаде

терь благородных металлов, а также ускорению разрушения тигля, что ведет к интенсивному загрязнению расплава примесями и неметаллическими включениями.

Существенное влияние на качество выплавляемого металла наряду с защитной средой или вакуумом оказывает материал огнеупорных тиглей; для их изготовления используют оксиды магния, алюминия, бериллия, кремния, иттрия, циркония, кальция и тория, а также других металлов.

ТАБЛИЦА 2.1

СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ ПЛАВКИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ [30, 31]

Вид плавки	Тигель	Защитная среда	Выплавляемые металлы, сплавы
Вакуумно-индукционная (высокочастотная)	Оксидный (магнезит, корунд, двуоксид циркония)	Вакуум 13,3—13,3·10^{-2} Па или водород (аргон + водород)	Pt, Pd и их сплавы Pd и его сплавы
Электроиндукционная (низкочастотная)	Графитовый, графито-шамотный	Уголь березовый, природный газ	Ag, Au и их сплавы Ag—Pt (до 12 % Pt) Ag—Pd (до 20 % Pd) Ag — припой
Плазменная	Кристаллизатор медный, водоохлаждаемый	Аргон	Все чистые металлы Pt, их сплавы
Вакуумно-дуговая (с нерасходуемым или расходуемым электродом)	То же	Вакуум или гелий	Pt, Pd и их сплавы с неблагородными металлами
Индукционная бестигельная (левитационная)	Магнитное поле	Вакуум до 1,3·10^{-3} Па или гелий	Тугоплавкие платиновые металлы и их сплавы с W, Mo, Re, Ta и с металлоидами
Электронно-лучевая (зонная, бестигельная или в кристаллизаторе)	—	Вакуум до 1,3·10^{-4} Па	Все платиновые металлы и их сплавы, сплавы тугоплавких металлов

ТАБЛИЦА 2.2

СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ ЛИТЬЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ [30, 31]

Вид литья	Масса слитка, кг	Металлы и сплавы для литья
В наполняемые изложницы (стальные, чугунные или медные, водоохлаждаемые)	<30	Pt, Pd и их сплавы
Непрерывное (в медный кристаллизатор или в электромагнитном поле)	<200	Серебро и его сплавы

Продолжение табл. 2.2

Вид литья	Масса слитка, кг	Металлы и сплавы для литья
Вакуумное всасывание (в медную водоохлаждаемую изложницу, в кварцевые трубки)	<10	Сплавы Pt с Co, Ag, Cu
Центробежное (в металлические изложницы, в оболочковые формы)	<5	Сплавы для ювелирной техники
Под давлением	<1	Сплавы для ювелирной техники с Pd, Ag, Au и легкоплавкими элементами
Кристаллизация по методу Чохральского	<5	Сплавы Pd с тугоплавкими элементами
Кристаллизация по методу Бриджмена	<1	Pd и его сплавы
Литье по методу Улитовского	<0,001	Ag—Au, Pt, Rh
Грануляция в жидкости	<0,0001	Тугоплавкие сплавы с Os, Pt, Rh
Литье в быстровращающиеся валки, диски	<0,05	Сплавы — металлические стекла

Качество тиглей из высокоогнеупорных оксидов зависит прежде всего от чистоты применяемых оксидов, качества их предварительной обработки (грануляция, фракционный состав и т. п.). В состав огнеупорной массы вводят добавки для улучшения спекания, получения более плотного изделия, повышения термостойкости, для уменьшения смачиваемости расплавами, предупреждения разложения в вакууме, уменьшения скорости испарения, устранения значительных усадочных явлений в процессе обжига тиглей.

Наиболее подходящим материалом, удовлетворяющим большинству требований является оксид магния (электроплавленый периклаз) максимальной чистоты с добавками оксидов иттрия или кальция.

Электронно-лучевая плавка (ЭЛП)

ЭЛП является единственным высокоэффективным методом получения тугоплавких платиновых металлов высокой чистоты. Она сопровождается снижением содержания газов, неметаллических включений и примесей с высокой упругостью пара; после этой плавки наиболее высоки пластические свойства металлов.

К настоящему времени разработаны методы выращивания монокристаллов всех металлов платиновой группы вплоть до осмия, а также некоторых двойных сплавов. Чистота монокристаллов в значительной мере зависит от чистоты исходного материала. Оценку чистоты монокристаллов, кроме масс-спектрального анализа, косвенно производят по изменению величины остаточного сопротивления. Многократным зонным рафинированием получены монокристаллы с величиной остаточного сопротивления: Ru — 2500, Os — 2400, Rh — 2400 [31].

Монокристаллы ЭЛП более пластичны по сравнению с поликристаллами; так, пластичность иридия возрастает от нескольких процентов до 70—100 %. На установках электронно-лучевой зонной плавки возможно выращивание монокристаллов платиновых металлов диамет-

ром до 40 мм. Такие монокристаллы могут быть использованы для дальнейшей обработки (получения листа, проволоки).

2.4.2. Обработка давлением

Из восьми благородных металлов золото, серебро, платина и палладий являются наиболее пластичными металлами, обработка которых в холодном или горячем состоянии не вызывает особых затруднений. Из остальных платиновых металлов осмий и рутений наименее пластичны. Пластичность платиновых металлов в большой степени зависит от концентрации примесей в металлах, особенно это относится к рутению, иридию, родию.

Рутений [31]. Поликристаллический рутений — практически недеформируемый металл, с трудом поддающийся пластическому деформированию при температуре выше 1500 °С. При холодной обработке спеченного рутения допустимая величина обжатия за проход между отжигами не превышает 10 %, а максимальное суммарное обжатие — 50 %. Зоннорафинированный монокристаллический рутений пластичен уже при комнатной температуре (выдерживает изгиб более чем на 90°).

Родий [31]. В холодном состоянии родий с трудом поддается пластическому деформированию, его можно ковать при температуре 1200—1500 °С и протягивать в проволоку диаметром до 0,5 мм при температуре 800—1000 °С, родий в виде листа толщиной 0,7—1 мм прокатывают в горячем состоянии при температуре 1000—1200 °С. После горячей обработки родий становится достаточно пластичным для холодной прокатки или волочения с промежуточными отжигами. Монокристаллы родия, полученные электронно-лучевой зонной плавкой, можно деформировать в холодном состоянии с общим обжатием на 90 % без промежуточных отжигов.

Палладий [31]. Палладий легко поддается ковке, штамповке, прокатке в тончайшие листы, волочению в тонкую проволоку, он отлично полируется и сваривается. При холодной деформации палладий значительно упрочняется; так, при деформации на 50 % временное сопротивление разрыву и твердость возрастают в 2—2,5 раза.

Осмий [31]. Осмий практически не деформируется; имеются сведения, что горячая обработка давлением осмия при использовании оболочки из молибдена не дала положительных результатов.

Иридий [31]. При комнатной температуре иридий с трудом поддается пластической обработке, при температуре 1500—2000 °С его можно ковать, прокатывать в лист, при температуре около 1000 °С из иридия можно изготовить проволоку диаметром до 0,5 мм. Дальнейшая прокатка и волочение выполняются при комнатной температуре с многократными промежуточными отжигами. Зоннорафинированные монокристаллы иридия пластичны при комнатной температуре, выдерживают обжатия до 25 % и более.

Платина [31]. Платина — самый пластичный металл платиновой группы, легко поддается всем видам обработки металлов давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Платина может быть прокатана в фольгу 2—1 мкм, протянута в проволоку диаметром 1—2 мкм. Платина с трудом поддается полировке обычными механическими методами, при обработке резанием наблюдается значительный износ режущего инструмента.

2.4.3. Прокатка листов, полос, ленты, фольги

Прокатка большинства благородных металлов и сплавов не вызывает особых затруднений и мало чем отличается от прокатки цветных металлов; для них не требуется каких-либо особых технологических операций. За исключением немногих металлов и сплавов, прокатка производится в холодном состоянии на двух- или четырехвалковых прокатных станах с промежуточными отжигами после деформации в среднем на 75—85 % [29].

Кроме обычной технологии прокатки фольги на многовалковых прокатных станах, при производстве небольших объемов фольги применяют пакетную прокатку. Таким способом можно изготовить фольгу из пластичных металлов толщиной до 1 мкм, а из родия и иридия — до 3—5 мкм. Особенность изготовления фольги пакетом заключается в том, что фольга толщиной до 25—50 мкм прокатывается в 4—8 слоев, а более тонкая фольга прокатывается в специальных металлических прокладках — «рубашке» [29].

Изготовление тончайшей фольги (до 1 мкм) — технологически сложный процесс, хотя внешне он выглядит просто: карточки заготовок прокатываемых металлов перекладываются листами парафинированной бумаги, и пакет прокатывается на стане. Бумага обеспечивает смазку заготовок, облегчает их деформацию и в то же время препятствует слипанию листов фольги между собой. При прокатке тончайшей фольги пакетом подбираются режимы прокатки: толщина пакета, дробная и общая деформация до замены пакета или до термообработки и т. д. [29].

Из благородных металлов и сплавов (золото, платина, сплавы платина — серебро, платина — никель и др.) изготавливают плющеную ленту прокаткой проволоки в валках. По толщине плющеная лента подразделяется на несколько групп от ультратонкой (0,5—3 мкм) до толстой (более 0,5 мм).

Для плющения применяют специальные плющильные станы или обычные двухвалковые прокатные станы. При производстве тончайших лент для плющения высокопрочной проволоки (твердостью 4000—6000 МПа и временным сопротивлением до 2000—2500 МПа) применяют малогабаритные многовалковые прокатные станы с твердосплавными рабочими валками диаметром 6—10 мм. При плющении на валках определенного диаметра определенного металла на заданные размеры плющеной ленты для определения исходного диаметра проволоки, а также единичного и суммарного обжатия обычно используют номограммы, построенные опытно-расчетным путем [29].

Для получения листов из малопластичных окисляемых металлов — родия, рутения или иридия — эффективным является прокатка металлов в вакууме в горячем состоянии. Так, при деформировании клиновидных образцов рутения (выплавленных в вакуумно-дуговой печи при температурах 1100, 1200, 1300 °С в вакууме $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па) с обжатиями от 10 до 50 % разрушения не наблюдалось. При прокатке таких же образцов на воздухе при обжатиях выше 30 % происходило их разрушение. При 1400 °С рутений хорошо деформировался в вакууме за шесть проходов с суммарным обжатием 78 %.

Горячая прокатка в вакууме является малопроизводительным процессом, поэтому проблему повышения пластичности тугоплавких платиновых металлов, по-видимому, следует решать за счет повышения их чистоты, получения монокристаллической структуры и холодной или теплой деформации их на воздухе с последующим отжигом в вакууме.

Производство сусального золота [32]

Сусальным золотом называют фольгу из золота и его сплавов толщиной 0,1—1 мкм, получаемую ковкой главным образом вручную. Сущность процесса изготовления сусального золота заключается в том, что карточки фольги, разделенные друг от друга прокладками, собирают в пакет, пакет закладывают в кожаную обойму, по обойме наносят удары молотком, в результате происходит утонение (вытяжка) карточек. Масса бойка молотка составляет 2—8 кг, наковальни (гранитной или мра-

морией) — 0,5 кг. Прокладки обычно изготовляют из оболочки слепой кишки, которые специально обрабатываются для придания им целостности и эластичности при нанесении по ним ударов; прокладки не должны прилипать к вытягиваемому золоту. Пока не найдено полноценных заменителей натуральных прокладок, особенно при последних операциях ковки. Схема операций производства сусального золота приведена ниже:

Операция	Размер фольги после операции, мм
1. *Подготовка первого пакета* . . . . Укладка карточек фольги 150—160 шт. в пакет с органическими прокладками, вкладывание пакета в кожаную обойму	0,03×25×25
2. *Первая ковка* . . . . Ковка металлическим сферическим молотком массой 8 кг. Скорость 50—60 ударов/мин, общее количество ударов 1200, время ковки (с контролем хода вытяжки) 15—20 мин	0,002×120×120
3. *Разборка первого и подготовка второго пакета* Листы прокладывают папиросной бумагой по 10—12 шт., разрезают на 4 квадрата, из которых собирают пакет с тонкими органическими прокладками. Пакет разделяют двумя кожаными прокладками (дубль-пакет) и закладывают в кожаную обойму. В пакете 600—640 шт. карточек	0,002×60×60
4. *Вторая ковка* . . . . Ковка молотком массой 4—5 кг. Для равномерности вытяжки слоев пакеты перекладывают между собой. Общее число ударов 2700. Время ковки (с охлаждением и контролем хода вытяжки) 1 ч	0,0005×120×120
5. *Разборка второго и подготовка третьего пакета* Листы укладывают в бумажную тетрадь и нагревают на прессе до 60—80 °С в течение 1—2 ч до прекращения прилипания золота к бумаге. Листы укладывают по 10—12 шт. без прокладок, режут на 4 квадрата и собирают третий дубль-пакет. В пакете 1000—1100 шт. карточек	0,0005×60×60
6. *Третья ковка* . . . . Ковка вначале молотком массой 2,5 кг, затем 6 кг. Через каждые 5 мин ковки пакеты охлаждают, перекладывают относительно друг друга, осторожно перегибают для отделения золота от прокладок. Количество ударов 8000—8500. Время ковки (со вспомогательными операциями) 3 ч	0,00014×120×120
7. *Окончательные операции* . . . . Разборка пакета, укладка листов по одному на кожаную подушку, резка на заданные размеры, укладка в специальные книжки. Выход годного составляет 50—60 %	$0,00014 \times l \times l$

Несмотря на то что производство сусального золота известно около 3000 лет, в настоящее время во всем мире оно производится почти

без изменений ковкой вручную. Иногда первую операцию ковки удается заменить прокаткой на многовалковом прокатном стане.

Сусальное золото коррозионностойкое, применяется для наклеек, тиснений, декоративных покрытий и др.

По технологии сусального золота производят сусальное серебро, сусальный биметалл (золото+серебро), сусальные латуни (томпак).

2.4.4. Производство проволоки [32]

Платина и ее сплавы высокой химической чистоты. Основным недостатком термоэлектродной платиновой проволоки является низкая механическая стойкость при высоких температурах. Высокая чистота металла снижает температуру рекристаллизации, уже при относительно низкой температуре эксплуатации происходит собирательная рекристаллизация, и даже небольшие механические напряжения приводят к разрушению проволоки. Наиболее удачным вариантом получения термоэлектродной платиновой проволоки является технологический процесс создания волокнистой структуры без ухудшения термоэлектрических свойств. Суть процесса состоит в том, что прессуется пучок проволоки диаметром 0,25 мм в заготовку, которая дальше обрабатывается ковкой и волочением в проволоку до 0,5 мм. Отдельные волокна имеют поперечный размер от 0,12 до 4 мкм. Временное сопротивление такой проволоки возрастает с 89 до 163 МПа, а относительное удлинение — с 5 до 33 % при комнатной температуре. При температуре испытания 1200 °С временное сопротивление волокнистой проволоки выше почти в 1,5 раза. Добавки в волокнистый материал окислов алюминия и бария создают эффект упрочнения: на 15—20 % дополнительно возрастают временное сопротивление и удлинение. Окислы бария улучшают не только механические, но и термоэлектрические свойства.

Золото. Для пленочных элементов микросхем с высокой электропроводностью достаточно широко используется золотая микропроволока, в основном диаметром 20—40 мкм. Основное требование к проволоке — стабильность механических свойств. Проволока высокой чистоты обладает свойствами «самоотжига» при комнатной температуре. Время, необходимое для «самоотжига» проволоки, зависит от степени чистоты металла, от количества контролируемых и неконтролируемых примесей, в итоге от металлургической предыстории проволоки. Наиболее вероятный путь стабилизации свойств золотой проволоки — микролегирование. Было доказано, что добавки 0,01 % Fe, Cu, Ag, Pt и Pb к золоту чистотой 99, 9999 % сдвигают температуру рекристаллизации от комнатной до 100 °С. Золото, микролегированное 0,01 % Mg, Al, Si, Ni, Sb, Te, Bi, отжигается при 200 °С или выше.

Платиноиридиевые сплавы. Сплавы платины с 15 % (по массе) Ir обрабатываются волочением в холодном состоянии с промежуточными отжигами. Сплавы с содержанием иридия 15—30 % (по массе) обрабатываются в горячем состоянии на ротационно-ковочных машинах до определенных размеров, затем следует холодное волочение с промежуточными отжигами.

Платинородиевые сплавы. Обрабатываются сплавы аналогично платиноиридиевым; в горячем состоянии обрабатываются сплавы платины с 20—40 % Rh.

Платиномедные сплавы. Сплавы платины с 2,5 и 8,5 % Cu допускают деформацию волочением не более 85 %, затем отжигаются в защитной среде. Ответственной операцией при изготовлении проволоки из сплава Pt—8,5 Cu является стабилизирующий отжиг готовой проволоки при 500 °С, при изменении температуры отжига на $\mp 10°$ удельное электросопротивление может меняться от 4,4 до $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Платиноникелевые сплавы. Сплавы платины с 4,5—10 % (по массе)

Ni обрабатываются волочением без особых затруднений. Для получения оптимальных свойств, требующихся для растяжек, разработаны температурные режимы упорядочения перспективного для приборостроения сплава Pt—23 Ni. Хорошо обрабатывается сплав с неупорядоченной структурой. Однако на конечных этапах обработки необходимо получить не только высокие прочностные характеристики, но и достаточную пластичность для дальнейшего плющения проволоки в ленту. Это обеспечивается получением сплавов с мелкозернистой структурой с минимальным количеством доменных границ. Такая структура формируется в результате одновременного прохождения процессов рекристаллизации и упорядочения при изотермических выдержках деформированного сплава при температуре несколько ниже критической температуры упорядочения ($T_к$=645 °C). Проволоку получают волочением с обжатием 90—97 %, затем отжигают в безокислительной среде при 560—610 °C в течение 3—20 ч. Временное сопротивление проволоки составляет 2100 МПа, относительное удлинение — до 12 %, удельное электросопротивление — 0,2 мкОм·м. Свойства проволоки можно еще улучшить, если ее дополнительно продеформировать на 10—50 % и затем отжечь при 560—610 °C в течение 30—150 мин. При этом временное сопротивление возрастает до 2500 МПа без снижения других свойств.

2.4.5. Производство тонкостенных капиллярных трубок [32]

В последнее десятилетие в технике нашли широкое применение диффузионные очистители водорода из сплавов на основе палладия. В конструкции трубчатых диффузионных фильтров используются тонкостенные капиллярные бесшовные трубки диаметром 0,5—2,5 мм с толщиной стенки 0,05—0,12 мм. Такие трубки могут эксплуатироваться при перепаде давлений до $2 \cdot 10^7$—$2{,}5 \cdot 10^7$ Па, при циклической нагрузке и колебании температур. В таких условиях могут работать надежно только бесшовные трубки; трубные же заготовки, сваренные из листа, не выдерживают длительных циклических напряжений выше $6 \cdot 10^5$—10^6 Па; разрушение капиллярных трубок в атмосфере водорода происходит в основном по сварному шву.

Для производства тонкостенных капиллярных бесшовных труб в последнее время применяется только прессованная трубная заготовка.

Эффективность процесса волочения и качество труб можно повысить за счет применения ультразвуковых колебаний (УЗК) инструмента. Воздействие УЗК обусловлено влиянием его на свойства и структуру деформируемого металла, изменением характера контактного трения и схемы напряженного состояния при пластической деформации. Акустическое разупрочнение осуществляется в процессе облучения металла ультразвуком. При этом уменьшается статическое напряжение, необходимое для осуществления пластической деформации.

Показано, что при производстве капиллярных трубок с применением УЗК усилие волочения снижается на 30—35 %, что позволяет увеличить вытяжки, сократить промежуточные операции, остаточное напряжение в трубках уменьшается на 15—25 %, стойкость волок увеличивается в несколько раз.

2.4.6. Гидростатическое прессование [32]

Оптимальная схема напряженного и деформированного состояний позволяет гидростатически деформировать при комнатной температуре малопластичные и хрупкие сплавы и давать большие степени деформации без промежуточных отжигов для пластичных сплавов. Кроме того, при этом «залечиваются» микро- и макродефекты, имеющиеся в литом металле. Это весьма существенно при производстве изделий из благородных металлов, для которых характерно большое разнообразие размеров и форм исходных заготовок и готовых изделий при незначительном объеме выпуска.

В связи с встречающейся обрывностью при волочении золотой проволоки предполагалось гидростатическим прессованием «залечить» дефекты в золотой заготовке. Прессовалась рыхлая часть слитка, которая не использовалась для получения проволоки. Прессование велось через матрицу с углом наклона образующей конуса 20°, с вытяжкой 5,35. В качестве рабочей жидкости и смазки использовалось машинное масло. Полученный пруток диаметром 10,8 мм подвергали волочению до диаметра 25—30 мкм. По сравнению с существующей технологией выход годного тонкой проволоки, полученной из рыхлой, но гидропрессованной заготовки, возрос с 25 до 48 %. В дальнейшем прессование заготовок из золота проводилось при вытяжках до 16, выход годного при тонком волочении до диаметра 20—50 мкм составлял 52,4—71,4 %.

Гидростатическое прессование полезно использовать для получения тонкостенных труб, биметаллических заготовок, тонкой проволоки 0,013—0,74 мм.

2.4.7. Штамповка изделий [32]

Серебро, золото, платина, палладий, их сплавы с иридием, родием (до 10—15 %) обладают высокой штампуемостью. Изделия из иридия удается получить штамповкой только при температурах нагрева до 1000—1500 °C, из родия изделия штампуются при 300—500 °C.

2.4.8. Обработка резанием [35]

Благородные металлы и их сплавы в процессе производства полуфабрикатов, технических и ювелирных изделий подвергаются точению, строжке, сверлению, фрезерованию, резке и другим механическим операциям. При обработке с успехом применяется стальной, твердосплавный или алмазный инструмент. Трудностей при обработке благородных металлов и их сплавов практически не существует, за исключением некоторых металлов, особенно платины.

Несмотря на то что платина считается ковким, нетвердым металлом, пригодным для механической обработки традиционными методами, наблюдается быстрый и интенсивный износ режущего инструмента с последующим задиранием поверхности платины. Затупление инструмента при обработке платины наступает в сотни раз быстрее, чем при обработке золота и серебра. Это справедливо как для стального, так и для твердосплавного инструмента (карбид вольфрама).

Доказано, что износ алмазного инструмента на два порядка выше при резании предварительно деформированной платины, чем мягкой платины (HV 1230 и 440 МПа соответственно).

С увеличением глубины и скорости резания возрастают усилие резания и износ инструмента. После обработки микротвердость поверхности возрастала у платины с 450 до 1900 МПа, у золота — с 250 до 560 МПа, а отдельные частицы стружки платины имели твердость 2100 МПа.

Твердость платины, деформированной на 90 %, составляет не более 1300 МПа. Металлографическими методами было установлено, что происходило налипание платины к режущей кромке резца, разогрев и как следствие износ инструмента. Близкими по стойкости к алмазным являются сапфировые резцы.

За счет изменения конфигурации резца можно повысить стойкость инструмента, обточку рекомендуется производить резцами с нулевым углом передней режущей кромки. Ниже режущей кромки находится узкая грань (плоский срез), которая предназначена для полирования

платины в процессе выполнения операции резания. При такой конфигурации стойкость инструмента в несколько раз превосходила стойкость инструмента с отрицательным или положительным передним углом более 5°.

Применение смазки при механической обработке дает положительный эффект, уменьшает износ инструмента, улучшает качество обрабатываемой поверхности платины, что особенно важно при производстве ювелирных изделий.

При обточке родия и иридия рекомендуются резцы с отрицательным углом передней режущей кромки; применение активных смазок при резании незначительно повышает стойкость инструмента.

Торцовое фрезерование платины, палладия, иридия, а также серебра и золота осуществлять гораздо труднее, чем токарную обработку.

При фрезеровании происходит более интенсивное налипание стружки к режущей кромке фрезы и задирание поверхности изделия, особенно это относится к платине. Практически установлено, что меньший износ быстрорежущих или твердосплавных фрез наблюдается при небольшом положительном угле заточки (0—10°) радиальной режущей кромки и при нулевом угле осевой кромки.

Сверление осуществлять еще труднее, чем фрезерование. Когда нет опасности загрязнения примесями серы (особенно изделий, работающих при повышенных температурах), рекомендуется применение смазки — дисульфида молибдена.

2.4.9. Сварка плавлением

Для сварки благородных металлов и их сплавов применяются практически все известные виды сварки, широко используемые для других металлов. Некоторые особенности современных видов сварки плавлением благородных металлов и сплавов приведены в табл. 2.3.

ТАБЛИЦА 2.3

СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ СВАРКИ ПЛАВЛЕНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ [33—36]

Вид сварки	Оптимальные толщины, мм, свариваемых металлов	Некоторые особенности сварки
Газовая	Серебро <10 Платина и ее сплавы с родием и иридием <2—3	Восстановительное пламя Окислительное пламя
	Палладий и его сплавы <4	Нейтральное пламя
Аргоно-дуговая неплавящимся электродом	Платина и ее сплавы с родием и иридием <5—6 Иридий, родий и их сплавы <3—4	Сварочный ток 100—400 А, напряжение дуги 10—30 В, защитный газ аргон
Микроплазменная	Все благородные металлы и их сплавы толщиной <0,01—1,5	Сварочный ток 0,2—50 А, мощность сварки 0,02—1,5 кВт, плазмообразующий газ аргон, защитный газ аргон или смесь азота с водородом

Вид сварки	Оптимальные толщины, мм, свариваемых металлов	Некоторые особенности сварки
Сжатой дугой	Все благородные металлы и их сплавы 0,5—10	Сварочный ток 40—400 А, мощность сварки 1,2—15 кВт
Электронно-лучевая	Все благородные металлы и их сплавы, особенно тугоплавкие 0,001—10	Ускоряющее напряжение 1,5—10 кВ и 30—150 кВ, мощность 0,5—100 кВт, диаметр луча 0,01—1 мм
Лазерная	Все благородные металлы, особенно с высокой теплопроводностью, — серебро, золото и их сплавы — <3—4	Выходная мощность лазера: непрерывная 10^{-2}—10^3 Вт, импульсная 10^4—10^9 Вт

Несмотря на то что платиновые сплавы с родием, палладием обладают высокой пластичностью при комнатной и высоких температурах, при сварке конструкций из тонколистовых деталей иногда наблюдается трещинообразование в околошовной зоне или на границе шов—околошовная зона, реже в сварном шве.

В работах [29, 30] установлено, что разрушение платиновых сплавов происходит по границам зерен в температурном интервале 1700—1460 °С. Определено, что наиболее вредной примесью для платиновых металлов является кремний.

С увеличением содержания в платине легирующих элементов (Rh, Ru, Ir, Os) склонность к образованию трещин при сварке растет.

При увеличении концентрации водорода в сплавах (при увеличении соотношения c_{H_2}/c_{O_2}) склонность к образованию трещин при сварке увеличивается.

2.4.10. Производство биметаллов, композиций

Развитие новых отраслей техники, повышение технологических параметров процессов, дефицит благородных металлов вызвали развитие производства композиционных материалов трех основных видов: материалы, армированные волокнами; слоистые материалы; материалы, упрочненные частицами. Для получения композитов применяются самые различные способы: холодное и горячее прессование с последующим спеканием, диффузионная сварка, холодная и горячая прокатка, литье, прессование, экструзия, холодное и горячее волочение с последующим спеканием, гальванические покрытия, плазменное и электронно-лучевое напыление и др.

Основные способы получения биметаллов, композитов, характерные примеры композиций и основные области применения приведены в табл. 2.4.

Разработка композиционных материалов является технически сложной и трудоемкой задачей, однако только в композитах можно получить комплекс высоких эксплуатационных свойств: жаропрочность, жаростойкость, коррозионную стойкость, электрическую проводимость и др.

ТАБЛИЦА 2.4

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА БИМЕТАЛЛОВ, КОМПОЗИЦИЙ [37, 38]

№ п.п	Способы получения биметаллов	Характерные композиции биметаллов	Основные области применения
1	Сварка в горячем состоянии прессованием	Ag—Cu	Трубы для химических аппаратов, проволока для высокочастотных кабелей
2	То же	Pt—Cd	Детали для химических аппаратов
3	Кузнечная сварка в горячем состоянии	Платиновые сплавы	Жаропрочные композиции
4	Сварка в холодном состоянии прокаткой	Латунь—Ag	Контакты
5	Сварка в холодном состоянии волочением	Ag—30Pd—Cu, Au—Ni	Контакты телефонных реле
6	Сварка в холодном состоянии гидропрессованием	Ag—Al	Проволока для высокочастотных кабелей
7	Сварка в холодном состоянии штамповкой	Ag—Cu	Контакты неответственного назначения
8	Импульсная сварка током	Ag—Cu	Контакты ответственного назначения
9	Сварка взрывом	Ag—Cu, Ag — сталь	Контакты для приборов химической аппаратуры
10	Литье	Ag—Al	Шашки для прессования
11	Наплавка	Ag — латунь	Контактные элементы
12	Пайка	Сталь — Ag	Химические аппараты, контакты
13	Диффузионная сварка	AgW — бронза	Силовые контакты химических аппаратов
14	Металлизация напылением	Au—Ta, Au — ковар	Детали вакуумных приборов
15	Химические и электрохимические покрытия	Ag — бронза, Au—Ag, Au—Ni	Контакты, коррозионностойкие детали приборов
16	Сварка сплавлением	Pt—Mo	Жаропрочные изделия
17	Методом порошковой металлургии	Ag—Ni, Ag—Fe, Ag—W	Контакты

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Плотность

Анализ и характеристика методов, применяемых для измерения плотности жидких металлов и сплавов, приведены в работах [39, 40] (табл. 3.1). Наиболее распространенными являются методы: гидростатического взвешивания, имеющего две разновидности — прямой (*а*) и косвенной (*б*), максимального давления в пузырьках (*в*), пикнометрический (*г*), лежачей капли (*д*), дилатометрический (*е*) и метод отрыва капли от стержня (*ж*).

ТАБЛИЦА 3.1

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ $d=d_0-\partial d/\partial t\cdot(t-t_0)$

Me	d_0, 10^3 кг/м³	$\partial d/\partial t$, 10^{-1} кг/м³	t_0, °C	t, °C	Метод, литература
Ag	9,320	9,7	961	1400	*а* [40]
Au	17,19	12,7	1063	1405	*д* [41]
Ru	10,9	—	2250	—	Расчетный [42]
Os	20,1	—	3045	—	» [42]
Rh	10,7	8,955	1966	2200	*д* [43]
Ir	19,39	—	2443	—	*ж* [44]
Pd	10,49	11,94	1552	1805	*в* [40]
Pt	18,91	26,9	1774	1870	*в* [40]

Сплавы серебра

Серебро—висмут. Метод (*а*, *в*) [39]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при t, °C:									
800	—	—	—	9,80	9,73	9,61	9,54	9,48	9,45
900	—	—	—	9,66	9,64	9,50	9,47	9,40	9,37
1055	9,41	9,50	9,53	9,53	9,48	9,38	9,35	9,32	—

Серебро—германий. Метод (*д*) [45] (табл. 3.2).

ТАБЛИЦА 3.2

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВОВ Ag—Ge ДЛЯ РАЗНЫХ ИНТЕРВАЛОВ ТЕМПЕРАТУР

c_{Ag}, % (ат.)	t*, °C	d, 10^3 кг/м³
89,64	850—1080	9,34—0,00153 (t — 850)
	1080—1400	8,99—0,00095 (t — 1080)
86,32	790—1030	9,11—0,00179 (t — 790)
	1030—1300	8,68—0,00068 (t — 1030)
81,22	730—980	8,82—0,00172 (t — 730)
	980—1200	8,39—0,00660 (t — 980)
74,72	700—940	8,84—0,00236 (t — 700)
	940—1150	8,27—0,0029 (t — 940)

* Здесь и далее в разд. 3 приведена величина t (см. уравнения), представляющая собой температурный интервал.

Серебро—золото. Метод (*б*) [46]:

c_{Ag}, % (ат.)	94,3	88,0	73,3	54,9	31,3
d, 10^3 кг/м³, при t, °С:					
1300	9,372	9,882	11,007	12,547	14,220
1200	9,470	9,960	11,154	9,960	9,470
1100	9,551	10,060	11,284	12,787	14,637
1000	9,634	10,142	—	—	—
$t_{ликв}$	9,635 (971 °С)	10,173 (982,5 °С)	11,416 (1005 °С)	12,887 (1025 °С)	14,728 (1045 °С)

Серебро—индий, кадмий, олово, сурьма. Метод (*е*) [47] (табл. 3.3).

ТАБЛИЦА 3.3

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ $d=1/A[1+\alpha(t+273)]$ (кг/м³) РАСПЛАВОВ Ag—In, Ag—Cd, Ag—Sn, Ag—Sb

Me	c_{Ag}, % (ат.)	t, °С	A, 10^{-5} м³/кг	α, 10^{-4} град$^{-1}$
In	64	619—826	10,44±0,01	1,18±0,01
	51	577—825	10,87±0,01	1,36±0,01
	40	517—810	11,57±0,01	1,21±0,01
	20	335—643	12,64±0,01	1,19±0,01
Cd	75	889—1063	9,65±0,02	1,22±0,01
	58	835—1053	9,67±0,02	1,47±0,01
	42	661—879	10,03±0,02	1,62±0,02
	20	672—935	11,04±0,04	1,43±0,03
Sn	80	699—940	9,95±0,02	1,19±0,02
	60	563—808	10,85±0,01	1,15±0,01
	50	539—802	11,25±0,01	1,26±0,01
	40	492—782	11,83±0,01	1,10±0,01
	20	407—716	12,70±0,01	1,13±0,01
Sb	73	631—838	10,57±0,02	1,06±0,02
	61	538—744	10,99±0,02	1,31±0,02
	35	641—848	12,61±0,01	0,99±0,01
	23	621—797	13,21±0,01	1,02±0,01

Серебро—медь. Метод (*б*) [46]:

c_{Ag}, % (ат.)	77,0	60,2	37,1	16,4
d, 10^3 кг/м³, при t, °С:				
1300	8,770	8,590	8,318	8,035
1200	8,862	8,691	8,404	8,121
1100	8,959	8,784	8,502	8,204
1000	9,056	8,878	8,550	8,285
900	9,156	8,974	8,681	—
800	—	9,071	—	—
$t_{ликв}$	9,206 (848 °С)	9,091 (781 °С)	8,720 (860 °С)	8,316 (965 °С)

Серебро—палладий. Метод (*д*) [48]:

c_{Ag}, % (ат)	80	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при t=1600 °С	9,30	9,60	9,80	9,82	9,95	10,00	10,20

Серебро—свинец. Метод (*в*) [39]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при t=1000 °С	9,49	9,68	9,87	9,97	9,96	9,95	9,93	9,92	9,90

Серебро—сера. Метод (*в*) [49]:

$t = 1150$ °С, $c_S = 0 - 13{,}0\%$ (по массе): $d = (9{,}16 - 0{,}2885c_S + 0{,}005765c_S^2)\cdot 10^3$, кг/м³;

$t = 1050$ °С, $c_S = 0 - 5{,}3$; $10{,}6 - 13{,}0\%$ (по массе):

$d = (9{,}26 - 0{,}3201c_S + 0{,}00720\,c_S^2)\cdot 10^3$ кг/м³.

Сплавы золота

Золото—германий. Метод (*д*) [50]:

c_{Au}, % (ат.)	76,8	59,6	46,2	35,6	26,9	19,7	13,6	8,4	3,9
d, 10^3 кг/м³, при t=1200 °С	13,98	11,68	10,35	9,35	8,24	7,35	6,83	6,37	5,81

Золото—железо. Метод (*д*) [50]:

c_{Au}, % (ат.)	71,8	53,1	39,8	29,8	22,1	15,9	10,8	6,6	3,1
d, 10^3 кг/м³, при t=1550 °С	14,29	12,66	11,36	10,31	9,43	8,85	8,27	7,75	7,35

Золото—кремний. Метод (*д*) [50]:

c_{Au}, % (ат.)	56,2	36,3	25,0	14,9	12,5	8,7	5,6	3,1	1,4
d, 10^3 кг/м³, при t = 1450 °С	10,35	7,88	6,08	5,09	4,37	3,74	3,34	3,04	2,75

Золото—марганец. Метод (*д*) [51]:

c_{Au}, % (ат.)	97,5	95,0	90,0	85,0	75,0	70,0
d, 10^3 кг/м³, при t = 1100 °С	16,4	16,2	15,5	14,3	12,9	12,0

Золото—медь. Метод (б) [46]:

c_{Au}, % (ат.)	49,2	31,3	10,7
d, 10^3 кг/м³, при t, °С:			
1300	13,105	11,383	9,097
1200	13,313	11,587	9,278
1000	13,432	11,695	—
900	13,543	—	—
$t_{ликв}$	13,550 (890 °С)	11,761 (926 °С)	9,350 (1019 °С)

Золото—олово. Метод (д) [46] (табл. 3.4):

ТАБЛИЦА 3.4

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ $d=d_0-At$ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Au—Sn

c_{Au}, % (ат.)	d_0, 10^3 кг/м³	A, кг/(м³·град)	t, °С	S_0^*, 10^3 кг/м³	S_A^*, кг/(м³·град)
91,7	17,67	1,41	975—1360	0,02	0,05
80,0	15,83	1,15	540—1360	0,03	0,03
70,7	14,58	1,15	315—1350	0,03	0,03
60,4	13,08	0,97	400—1325	0,02	0,02
50,0	11,78	0,88	440—1345	0,02	0,02
33,3	9,96	0,78	357—1350	0,03	0,03
28,9	9,54	0,77	358—1310	0,02	0,02
20,0	8,75	0,76	294—1358	0,02	0,02
10,5	7,90	0,67	245—1311	0,02	0,02
6,3	7,54	0,66	337—1336	0,01	0,01

* S_0 и S_A — среднеквадратичные ошибки коэффициентов уравнения.

Сплавы родия

Родий—алюминий. Метод (д) [15]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t=2200$ °С	10,30	9,59	8,71	7,68	6,53	5,44	4,40	3,46	2,62

Родий—железо, кобальт, никель. Метод (д) [5]: (t=2200) — температурный интервал, °С (табл. 3.5).

Родий—кремний. Метод (д) [52]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t=2000$ °С	10,49	9,94	9,14	8,25	7,08	5,95	4,91	3,97	3,09

ТАБЛИЦА 3.5

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПЛОТНОСТИ $d=d_0+\partial d/\partial t(t-t_m)$ ЖИДКИХ СПЛАВОВ РОДИЯ

Me	c_{Rh}, % (ат.)	t, °С	d_0, 10^3 кг/м³	$-\partial d/\partial t\cdot 10^3$
Fe	89,1	1860	10,38	0,650
	80,1	1780	10,15	1,114
	67,2	1680	9,67	0,750
	50,1	1575	8,91	0,376
	40,9	1540	8,50	0,217
	34,5	1312	8,25	0,266
	20,3	1490	7,74	0,372
Co	90,0	1860	10,55	1,786
	79,3	1760	10,15	0,916
	66,0	1660	10,00	1,470
	50,1	1540	9,65	1,410
	40,1	1502	9,20	1,000
	33,1	1490	8,95	0,980
	20,1	1460	8,55	1,020
Ni	90,1	1830	10,50	0,710
	80,9	1740	10,25	0,692
	68,3	1650	9,45	0,426
	50,1	1565	9,52	0,620
	42,3	1530	9,24	0,723
	39,2	1512	9,15	0,717
	20,2	1490	8,67	0,921

Родий—олово. Метод (д) [51]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t=2000$ °С	10,34	9,80	9,38	8,99	8,76	8,42	7,40	6,78	6,26

Родий—палладий. Метод (д) [52]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t=2000$ °С	10,50	10,36	10,23	10,13	1,06	10,00	9,95	9,91	9,87

Родий—палладий—платина. Метод (д) [53] при t=2000 °С, Me_1—(${Me_2}$, Me_3); $c_{Me_2}/c_{Me_3}=1$:

c_{Me_1}, % (ат.) . . .	100	80	60	40	20	0
d, 10^3 кг/м³, систем:						
Rh—(Pd, Pt) . .	10,68	10,30	9,95	9,68	9,48	9,34
Pd—(Pt, Rh) . .	9,86	10,68	11,55	12,45	13,44	14,52
Pt—(Pd, Rh) . .	18,69	16,83	15,05	13,34	11,67	10,04

Родий—платина. Метод (∂) [54]:

c_{Rh}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1966$ °C	12,67	13,26	13,78	14,37	15,00	15,74	16,52	17,33	18,26

Родий—углерод. Метод (∂) [55]: $t=2000$ °C, $c_C=17$% (ат.), $d=9{,}88\cdot10^3$ кг/м³.

Сплавы палладия

Палладий—алюминий. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1750$ °C	9,77	9,26	8,66	7,96	7,10	6,04	4,93	3,88	2,94

Палладий—железо. Метод (∂) [50]:

c_{Pd}, % (ат.)	82,5	67,7	55,1	44,1	34,4	25,9	18,4	11,6	5,5
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1550$ °C	9,77	9,17	8,83	8,50	8,12	7,82	7,58	7,41	7,21

Палладий—кобальт. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	78	68	58	44	36	27	16	6,4
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1600$ °C	9,84	9,55	9,20	8,98	8,75	8,44	8,34	8,00

Палладий—кремний. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	84	70	60	50	38	28	21	3
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1600$ °C	9,40	8,43	7,94	7,16	5,70	4,57	3,80	2,70

Палладий—марганец. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	92	82	68	56	50	39	26	18	5
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1600$ °C	9,97	9,64	9,32	8,84	8,52	7,96	7,08	6,68	6,00

Палладий—медь. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	84	58	50	36	28	20	6
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1600$ °C	9,86	9,20	8,76	8,60	8,50	8,30	7,65

Палладий—никель. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	82,8	68,5	56,4	44,8	26	18,5	12
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1600$ °C	9,78	9,55	9,20	8,92	8,55	8,25	8,08

Палладий—платина. Метод (∂) [57]:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1800$ °C	10,99	11,79	12,61	13,42	14,29	15,17	16,08	17,02	17,99

Палладий—свинец. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	91,6	78	70	56	46	33	18
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1600$ °C	10,27	10,22	10,12	10,00	9,82	9,65	9,27

Палладий—сурьма. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	97,5	79	70	56,5	50	42	32	11,5
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1600$ °C	9,94	9,50	9,24	8,86	8,60	8,20	7,40	6,55

Палладий — углерод. Метод (∂) [55]: $t=1560$ °C, $c_C=18$ % (ат.), $d=9{,}89\cdot10^3$, кг/м³.

Палладий—хром. Метод (∂) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	89,6	83,5	66	53,5	47	40,8	30	22	12
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1750$ °C	9,84	9,72	9,30	8,51	8,74	8,34	7,90	7,45	7,06

Сплавы платины

Платина—алюминий. Метод (∂) [51]:

c_{Pt}, % (ат.)	90	77	71,1	59,9	51,9	39,4	20,7	17
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1800$ °C	17,52	15,88	14,84	12,80	11,24	8,69	5,23	4,60

Платина—бор. Метод (∂) [58]:

c_{Pt}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1760$ °C	18,29	17,33	16,22	15,02	13,51	11,87	9,95

Платина—железо. Метод (∂) [51]:

c_{Pt}, % (ат)	91,5	84,5	70,7	57,7	47,6	42	37,9	20,1	9,7
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1800$ °C	17,88	17,00	15,51	13,96	12,86	12,18	11,65	9,75	8,22

Платина—кобальт. Метод (∂) [51]:

c_{Pt}, % (ат.)	72,9	60,1	52,1	39,9	32,1	20,1	8,8
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1800$ °C	16,04	14,61	13,77	12,47	11,55	10,20	8,77

Платина—кремний. Метод (*д*) [57]:

c_{Pt}, % (ат)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1800$ °C	17,34	15,77	14,17	12,25	10,01	8,31	6,70	5,18	3,17

Платина—медь. Метод (*д*) [51]:

c_{Pt}, % (ат.)	87	73,6	67,2	49,7	37,1	29,5	19,4	7,8
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1800$ °C	17,78	16,55	25,82	13,91	12,36	11,38	10,00	8,35

Платина—никель. Метод (*д*) [51]:

c_{Pt}, % (ат.)	85,1	77	60	39,9	29	20	12,1
d, 10^3 кг/м³, при $t = 1800$ °C	17,44	16,44	14,87	12,67	11,39	10,31	9,28

Платина—углерод. Метод (*д*) [55]: $t = 1800$ °C, $c_C = 19\%$ (ат.), $d = 18{,}44 \cdot 10^3$, кг/м³.

3.2. Температурный коэффициент объемного расширения

Палладий [59], $t = 1552 \div 1827$ °C, $\alpha = (120 \pm 9) \cdot 10^6$ град⁻¹.
Палладий—кремний [60]:

c_{Pd}, % (ат)	84	70	60	50	52	28	21	18
α, 10^{-6} град$^{-1}$, при $t = 1600$ °C	185	240	280	300	320	315	310	300

Палладий—марганец [60]:

c_{Pd}, % (ат.)	82,2	67,3	54,6	43,7	34	25,5	18	11	5
α, 10^{-6} град$^{-1}$, при $t = 1600$ °C	130	150	167	158	155	148	140	125	110

Платина [59]: $t = (1769 \div 1877)$ °C, $\alpha = (153 \pm 15) \cdot 10^{-6}$, град$^{-1}$.
Серебро [59]: $t = (961 \div 1377)$ °C, $\alpha = (119 \pm 4) \cdot 10^{-6}$, град$^{-1}$.
Серебро—индий, кадмий, олово, сурьма [47] (табл. 3.3).
Серебро—олово—свинец [61].
[температурный интервал ($t_{ликв}$—800) °C]:

c_{Ag}, % (ат.)	20	20	20	40	40	60
c_{Sn}/c_{Pb}	20/60	40/40	60/20	20/40	40/20	20/20
$t_{ликв}$, °C	300	365	355	455	435	625
α, 10^{-6} град$^{-1}$	90	100	70	90	80	110

3.3. Поверхностное натяжение

Основные методы для определения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов: лежачей капли (*а*), максимального давления в пузырьках (*б*), висячей капли (*в*), отрыва капли от стержня (*г*). Обзор этих методов приведен в книге В. К. Семенченко [62] (табл. 3.6).

ТАБЛИЦА 3.6

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ $\sigma = \sigma_0 - d\sigma/dt \cdot (t - t_0)$

Me	σ_0, мДж/м²	$d\sigma/dt$, мДж/(м²·град)	t_0, °C	t, °C	Метод, литература
Ag	910	0,125	961	1600	*а* [63]
Au	1138	0,19	1063	1405	*а* [41]
Ru	2250	—	2240	—	*в, г* [42]
Os	2500	—	3007	—	*в, г* [42]
Rh	1915	0,664	1966	2200	*а* [43]
Ir	2250	—	2443	—	*в, г* [42]
Pd	1475	0,279	1552	1750	*а* [63]
Pt	1746	0,307	1774	2000	*а* [64]

Сплавы серебра
Серебро—алюминий. Метод (*а*) [65]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при $t = 1000$ °C	915	900	875	865	855	845	840	840	835

Серебро—висмут. Метод (*а*) [65]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при $t = 1000$ °C	660	540	480	430	405	380	370	350	340

Серебро—германий. Метод (*а, г*) [65, 66]:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	σ, мДж/м²
96	970—1200	$819 + 0{,}028\,T$
92,74	900—1200	$799 + 0{,}031\,T$
81,8	840—1200	$814 - 0{,}027\,T$
76,03	660—1200	$792 - 0{,}030\,T$
61	740—1200	$708 - 0{,}032\,T$
31	840—1200	$660 - 0{,}059\,T$
20	1000	635
10	1000	620

Серебро—железо—марганец. Метод (*а*) [51]:

c_{Ag}, % (ат.)	c_{Fe}, % (ат.)	c_{Mn}, % (ат.)	σ, мДж/м², при $t = 1550$ °C
99	1,0	0,0	780
76,6	1,4	22,0	790
67,4	1,6	31,0	795

Серебро — золото. Метод (*а*) [67]:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	σ, мДж/м²
80	1060—1300	1207—0,175 T
60	1040—1300	1209—0,152 T
40	1050—1300	1342—0,198 T
20	1010—1300	1427—0,231 T

Серебро—медь. Метод (*а*) [65, 68]:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	σ, мДж/м²
90	1000	920
80	1000	940
70	1000	960
60	1000	990
47,20	880—1200	1057—0,12 t
24,41	1050—1200	1109—0,10 t
12,97	1000—1200	1245—0,17 t
4,99	1050—1250	1304—0,14 t
3,22	1050—1250	1353—0,11 t
0,72	1100—1250	1478—0,19 t

Серебро—олово. Метод (*а*) [65]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t = 1000 °C	780	680	620	580	550	540	520	510	505

Серебро—свинец—олово. Метод (*а*) [61], температурный интервал ($t_{ликв}$—800 °C) (табл. 3.7).

ТАБЛИЦА 3.7

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ $\sigma=\sigma_0+d\sigma/dt\ (t-t_{ликв})$ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag—Sn—Pb

c_{Ag}, % (ат.)	c_{Sn}/c_{Pb}	$t_{ликв}$, °C	σ_0, мДж/м²	$d\sigma/dt$, мДж/(м²·град)
20	20/60	300	457	—0,00074
	40/40	365	463	—0,0342
	60/20	355	478	—0,0227
40	20/40	455	434	0,0513
	40/20	435	461	0
60	20/20	625	458	0,0953

Серебро—палладий. Метод (*а*) [69]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	70	50	30	10
σ, мДж/м², при t = 1600 °C	900	1120	1160	1240	1400

Серебро—свинец. Метод (*а*) [65]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t = 1000 °C	660	560	525	500	485	440	440	430	410

Серебро—сурьма. Метод (*а, б*) [65, 70]:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	σ, мДж/м²
97,3	950—1200	915—0,076 t
91,2	900—1150	785—0,064 t
81,9	800—1100	664—0,030 t
73,6	820—1100	564
59,0	800—1100	517—0,040 t
22,2	800—1100	440—0,053 t
10,0	800—1100	440—0,053 t

Серебро—таллий. Метод (*а*) [51]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t = 1000 °C	672	540	475	445	437	432	425	415	410

Сплавы золота

Золото — германий. Метод (*а*) [50] (табл. 3.8).

ТАБЛИЦА 3.8

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Ge

c_{Au}, % (ат.)	t, °C				
	500	700	900	1100	1300
90	—	—	1005	992	982
80	865	876	882	880	870
73	835	847	838	820	803
60	735	747	747	741	733
50	—	718	712	700	693
40	—	680	673	665	659

Золото—железо. Метод (*а*) [50]:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t = 1550 °C	1100	1130	1137	1181	1193	1232	1270	1318	1450

Золото—кобальт. Метод (*а*) [71]:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t = 1500 °C	1102	1121	1148	1175	1175	1215	1220	1270	1410

ТАБЛИЦА 3.9

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Si

c_{Au}, % (ат.)	t, °C					
	500	700	900	1100	1300	1500
87,4	—	—	1023	1012	1000	988
77,4	—	—	947	959	954	943
69	855	870	885	891	885	875
60	—	—	863	865	840	815
49	—	—	—	840	809	779
35	—	—	—	—	780	770
15	—	—	—	—	762	746

Золото—кремний. Метод (*а*) [50] (табл. 3.9).
Золото—марганец. Метод (*а*) [51]:

c_{Au}, % (ат.) . .	97,5	95	90	85	75	70
σ, мДж/м², при t=1100 °C . .	1108	1110	1108	1108	1109	1110

Золото—никель. Метод (*а*) [58] (табл. 3.10).
Золото—олово. Метод (*а*) [41] (табл. 3.11).

ТАБЛИЦА 3.10

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Ni

c_{Au}, % (ат.)	t, °C						
	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
90	1188	1163	1139	1119	1100	—	—
80	1190	1171	1153	1135	1121	—	—
70	1176	1165	1154	1141	1131	—	—
58	1238	1221	1206	1191	1175	—	—
50	1288	1269	1250	1223	1184	—	—
40	1203	1214	1211	1203	1196	—	—
30	—	1253	1238	1223	1206	—	—
20	—	—	1325	1306	1287	—	—
2,5	—	—	—	—	1625	1616	1588
0,3	—	—	—	—	1688	1673	1659

Сплавы родия
Родий—алюминий. Метод (*а*) [51]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t=2200 °C . .	1670	1600	1535	1240	985	850	750	680	650

Родий — железо, кобальт, никель. Метод (*а*) [43], температурный

ТАБЛИЦА 3.11

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ $\sigma=\sigma_0+Bt+Dt^2$ РАСПЛАВОВ Au—Sn

c_{Au}, % (ат.)	t, °C	σ_0, мДж/м²	$-B$, мДж/(м²·град)	$-D\cdot10^4$, мДж/(м²·град)	$\pm S_0$*, мДж/м²	$\pm S_B$*$\cdot10^2$, мДж/(м²·град)
91,7	975—1360	998	0,045	—	5	1
80,0	540—1360	726	—0,161	0,82	5	$S=f(t)$
70,7	315—1350	645	—0,133	0,67	3	$S=f(t)$
60,4	400—1325	631	—0,034	0,25	2	$S=f(t)$
50,0	440—1345	617	0,029	—	1	0,1
33,3	357—1350	569	0,038	—	2	0,2
28,9	358—1310	567	0,044	—	4	0,4
20,0	294—1358	559	0,057	—	4	0,2
10,5	245—1311	559	0,064	—	5	0,5
6,3	337—1336	559	0,069	—	2	0,2

* S_0 и S_B — среднеквадратичные ошибки σ_0 и B.

интервал (t_m—2200),°C (табл. 3.12).
Родий—кремний. Метод (*а*) [51]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t=2000 °C . .	1890	1710	1630	1560	1160	980	860	770	700

Родий—олово. Метод (*а*) [51]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t=2000 °C . .	1720	1460	1250	1040	790	530	490	460	440

Родий—палладий. Метод (*а*) [52]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t=2000 °C . .	1785	1690	1620	1555	1510	1450	1405	1370	1335

Родий—палладий—платина. Метод (*а*) [53]; t=2000 °C, Me_1—(Me_2, Me_3); $c_{Me_2}/c_{Me_3}=1$:

c_{Me_1}, % (ат.)	100	80	60	40	20	0
σ, мДж/м², систем:						
Pd—(Pt, Rh)	1315	1335	1395	1475	1595	1770
Pt—(Pd, Rh)	1720	1630	1575	1540	1515	1495
Rh—(Pd, Pt)	1890	1750	1640	1550	1480	1430

Родий—платина. Метод (*a*) [54]:

c_{Rh}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t=1966 °C . .	1875	1828	1797	1766	1750	1738	1727	1720	1717

Родий — углерод. Метод (*a*) [55]: t=2000 °C, c_C=17 % (ат.), σ= =1800 мДж/м².

Сплавы палладия

Палладий—алюминий. Метод (*a*) [56]:

c_{Pd}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м² при t=1700 °C . .	1370	1330	1310	1295	1290	1050	920	830	760

Палладий—вольфрам. Метод (*a*) [69]:

c_{Pd}, % (ат.) . .	97	94	91	88
σ, мДж/м² при t=1950 °C . .	1405	1410	1422	1444

Палладий—железо. Метод (*a*) [50]:

c_{Pd}, %(ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м² при t=1550 °C . .	1435	1437	1440	1445	1445	1470	1490	1530	1600

Палладий—кобальт. Метод (*a*) [69]:

c_{Pd}, (% ат.) . .	90	70	50	30	10
σ, мДж/м², при t=1600 °C . .	1465	1490	1520	1590	1700

ТАБЛИЦА 3.12

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ $\sigma=\sigma_0+d\sigma/dt\cdot(t-t_m)$ РАСПЛАВОВ РОДИЯ

Me	c_{Rh}, % (ат.)	t_m, °C	σ_0	$-d\sigma/dt$
Fe	89,1	1860	1915	0,536
	80,1	1780	1912	0,509
	67,2	1680	1912	0,475
	50,1	1575	1832	0,299
	40,9	1540	1835	0,315
	34,5	1512	1832	0,330
	20,3	1490	1825	0,295
Co	90,0	1860	1905	0,464
	79,3	1760	1915	0,312
	66,0	1660	1892	0,388
	50,1	1540	1930	0,446
	40,1	1502	1923	0,438
	33,1	1490	1875	0,363
	20,2	1460	1860	0,342

Me	c_{Rh}, % (ат.)	t_m, °C	σ_0	$-d\sigma/dt$
Ni	90,1	1830	1900	0,459
	80,9	1740	1890	0,442
	68,3	1650	1852	0,363
	50,1	1565	1815	0,356
	42,3	1630	1805	0,351
	39,2	1512	1800	0,348
	20,2	1490	1762	0,321

Палладий—кремний. Метод (*a*) [72]:

c_{Pd}, %(ат.) . .	70,4	51,4	38,1	20,9	8,1	2,9
σ, мДж/м², при t=1600 °C . . .	1340	1260	1140	950	780	740

Палладий—марганец. Метод (*a*) [69]:

c_{Pd}, % (ат.) . .	90	70	50	30	10
σ, мДж/м², при t=1600 °C . .	1290	1130	1060	1040	1015

Палладий—медь. Метод (*a*) [69]:

c_{Pd}, % (ат.) . .	90	70	50	30	10
σ, мДж/м², при t=1600 °C . .	1440	1405	1365	1320	1265

Палладий—никель. Метод (*a*) [69]:

c_{Pd}, % (ат.) . .	90	70	50	30	10
σ, мДж/м² при t=1600 °C . .	1460	1480	1530	1570	1660

Палладий—платина. Метод (*a*) [57]:

c_{Pd}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м² при t=1800 °C . .	1345	1385	1430	1470	1470	1570	1570	1620	1680

Палладий—свинец. Метод (*a*) [56]:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t=1600 °C . .	980	830	740	650	580	500	440	400	350

Палладий—сурьма. Метод (*a*) [56]:

c_{Pd}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
σ, мДж/м², при t=1600 °C . .	980	800	720	660	580	510	440	380	320

Палладий—углерод. Метод (*a*) [55]: t=1560 °C, c_C=18 % (ат.), σ=1295 мДж/м².

Палладий—хром. Метод (*а*) [69]:

c_{Pd}, % (ат.) . . .	90	70	50	30	10
σ, мДж/м², при t==1750 °С	1410	1415	1425	1455	1520

Сплавы платины

Платина—алюминий. Метод (*а*) [51]:

c_{Pt}, % (ат.) . .	90	70	77,1	59,9	51,9	39,4	20,7	17
σ, мДж/м², при t=1800 °С . .	1640	1559	1520	1306	1230	1050	820	781

Платина—бор. Метод (*а*) [58]:

c_{Pt}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30
σ, мДж/м², при t=1760 °С . .	1670	1600	1550	1460	1340	1250	1170

Платина—железо. Метод (*а*) [51]:

c_{Pt}, % (ат.) . .	91,5	84,5	70,7	57,7	47,6	52	37,9	20,1	12,1	9,7
σ, мДж/м², при t=1800 °С . .	1701	1675	1650	1631	1622	1624	1628	1640	1660	1678

Платина — кобальт. Метод (*а*) [51]:

c_{Pt}, % (ат.) . .	90	80	72,8	60,1	52,1	39,9	32,1	20,1	8,8
σ, мДж/м², при t=1800 °С . .	1720	1710	1700	1681	1680	1682	1685	1695	1709

Платина—кремний. Метод (*а*) [57]:

c_{Pt}, % (ат.) . .	87	77,8	70	62,4	56,4	51,4	41,2	25,6
σ, мДж/м², при t=1800 °С . .	1499	1433	1371	1280	1150	1062	925	8764

Платина—медь Метод (*а*) [51]:

c_{Pt}, % (ат.) . .	87	73,6	67,2	55,2	49,7	37,1	29,5	14,9	7,8
σ, мДж/м², при t=1800 °С . .	1639	1571	1526	1450	1421	1330	1295	1250	1200

Платина—никель. Метод (*а*) [51]:

c_{Pt}, % (ат.) . .	85,1	77	60	39,9	20	20	12,1
σ, мДж/м², при t=1800 °С . .	1709	1697	1678	1660	1653	1650	1647

Платина—углерод. Метод (*а*) [55]: t=1800 °С, c_C=19 % (ат.), σ=1590 мДж/м².

3.4. Удельное электросопротивление

ТАБЛИЦА 3.13

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ρ, 10^{-8} Ом·м

Me	t, °С								
	1000	1063	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
Ag [73]	19,22	—	20,48	21,67	22,79	23,80	—	—	—
Au [73]	—	30,8	31,3	33,3	33,9	35,6	37,1	—	—
Pd [74]	—	—	—	—	—	—	—	120	114

Сплавы серебра

Серебро—германий. Метод четырехэлектродный [75]: $\rho = \rho_{1000\,°C} + \frac{d\rho}{dt}(t - 1000)$, Ом·м:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °С	$\rho_{1000\,°C}$, 10^{-8} Ом·м	$d\rho/dt$, 10^{-10} Ом·м/град
90	880—1000	69,7	0,68
80	770—1000	97,1	0,60
70	750—1000	105,2	0,71
60	770—1030	103,4	0,84
40	870—1000	98,3	1,36
20	950—1050	83,0	1,60

Серебро—золото. Метод э. д. с. [76]:

c_{Ag}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
ρ, 10^{-8} Ом·м, при t=1135 °С	25,2	29,3	32,4	34,6	36,0	37,0	37,0	36,0	34,4

Серебро—кремний. Метод вращающегося магнитного поля (в. м. п.) [47]:

c_{Ag}, % (ат.)	100	95	90	85	80
ρ, 10^{-8} Ом·м, при t=1600 °С .	24	28	32	39	48

Серебро—олово. Метод (в. м. п.) [78], $\rho=\rho_{1000°C}+\frac{d\rho}{dt}(t-1000)$, Ом·м:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °С	$\rho_{1000\,°C}$, 10^{-8} Ом·м	$d\rho/dt$, 10^{-10} Ом·м/град
93,1	900—1100	51,1	1,04
—	1100—1200	52,2*[1]	2,33
81,5	760—1070	83,7	—0,21
—	1070—1200	83,6*[2]	1,26
69,6	700—1200	92,1	0,97
59,3	530—1200	89,1	1,48
49,4	500—1200	83,7	1,86
39,8	500—1200	81,3	1,76
26,8	500—1200	76,7	2,36
13,6	500—1200	71,2	2,46

*[1] При t=1100 °С. *[2] При t=1070 °С.

Серебро—ртуть. Метод в. м. п. [79], $\rho = A + Bt$, Ом·м:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	A, 10^{-8} Ом·м	B, 10^{-10} Ом·м/град
90	870—1050	15,6	1,25
80	750—1050	30,8	1,10
70	770—1000	38,0	1,50
60	680—1000	42,4	1,90
50	600—950	46,5	2,80
40	540—800	48,7	3,10
30	480—750	58,1	2,90
20	450—700	52,4	5,85
10	380—650	63,9	8,35

Серебро—свинец. Метод в. м. п. [80], $\rho = A + Bt$, Ом·м.

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	A, 10^{-8}, Ом·м	B, 10^{-10}, Ом·м/град
90	830—1000	54,5	0,55
80	750—1000	77,0	1,25
70	700—1000	84,0	1,75
60	650—1000	85,2	2,85
50	600—1000	88,0	2,75
40	580—1000	85,8	3,30
30	550—1000	86,9	3,55
20	500—1000	90,5	3,35
10	400—1000	84,7	3,65

Серебро—сера. Метод э. д. с. [81]:

c_{Ag}, % (ат.) . .	93,6	90,6	87,7	85,0	79,8	72,8	69,6	66,5	60,9
ρ, 10^{-6} Ом·м, при t=1100 °C	0,56	1,00	1,54	1,91	3,08	10,0	41,7	50,0	45,5

Серебро—цинк. Метод в. м. п. [82]:

c_{Ag}, % (ат.)	50	38	20	1
ρ, 10^{-8} Ом·м, при t, °C:				
$t_{ликв}$+10	45,5	44,8	39,2	35,1
1100	43,9	46,7	40,3	38,5

Сплавы золота

Золото—висмут. Метод в. м. п. [83]:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	67	19	10
ρ, 10^{-8} Ом·м, при t, °C:					
400	19,5	24,6	41,5	103,0	109,0
600	27,8	42,9	84,6	112,0	122,5
800	47,2	95,2	116,7	121,0	133,0

Золото—галлий. Метод в. м. п. [83]:

c_{Au}, % (ат.) . .	85	72,3	66	60	50,6	43,6	33,4
ρ, 10^{-8} Ом·м, при t, °C:							
600	44,2	70,6	70,8	71,3	66,8	65,8	60,0
800	61,0	75,0	76,8	77,6	71,6	69,7	63,4
1000	59,6	73,9	74,2	74,5	71,6	71,2	65,0

Золото—никель. Метод в. м. п. [83]:

c_{Au}, % (ат.) . . .	75	60	50	30	10
ρ, 10^{-8} Ом·м, при t, °C:					
1200	73,0	94,5	98,5	87,4	67,3
1600	87,5	110,0	114,0	110,5	89,3

Золото—олово. Метод четырехэлектродный [84] (табл. 3.14).

ТАБЛИЦА 3.14

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ρ, 10^{-8} Ом·м, РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Au—Sn

c_{Au}, % (ат.)	t, °C						
	300	400	500	600	700	800	900
10	53,3	55,4	57,7	59,9	—	—	—
20	56,9	58,5	60,3	62,0	—	—	—
30	—	62,0	63,3	64,6	66,1	—	—
40	—	65,3	66,1	67,2	68,3	—	—
50	—	68,6	69,1	69,7	70,6	—	—
61	—	72,7	73,1	73,6	74,2	—	—
69,2	—	76,0	75,7	75,7	75,9	76,3	—
79,5	—	—	75,8	75,3	75,3	75,1	75,4

Сплавы палладия

Палладий—алюминий, железо, кобальт, кремний, марганец, медь, никель, серебро, хром. Метод в. м. п. [74, 77] (табл. 3.15).

ТАБЛИЦА 3.15

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ρ, 10^{-8} Ом·м, РАСПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ

Me_2 системы Pd—Me_2	c_{Pd}, % (по массе)								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Al (1700 °C)	158,0	184,0	179,0	170,0	157,0	142,0	130,0	106,0	—
Fe (1600 °C)	119,9	119,5	118,5	118,2	113,5	112,4	110,8	109,2	107,8
Co (1600 °C)	126,5	125,6	124,3	123,3	122,8	121,8	121,5	120,8	120,5
(1300 °C)	119,7	160,0	119,7*	—	—	—	—	—	—
Si (1400 °C)	136,2	167,2	140,5*	—	—	—	—	—	—
(1600 °C)	153,5	180,4	119,7*	—	—	—	—	—	—
Mn (1600 °C)	122,8	124,4	126,5	127,3	127,8	126,4	124,5	121,8	118,8
Cu (1600 °C)	—	—	88,0	80,0	74,0	70,0	60,0	51,0	40,0
Ni (1600 °C)	120,0	120,5	121,0	121,5	122,0	122,5	123,5	123,8	124,3
Ag (1600 °C)	100,0	89,0	78,0	67,0	56,5	49,0	41,5	35,0	29,0
Cr (1600 °C)	116,0	112,0	114,0	107,5	110,5	106,0	—	—	—

* c_{Pd}=75 % (по массе).

3.5. Вязкость

Серебро. Метод затухания крутильных колебаний (з. к. к.) [85]:

t, °C	961	1000	1100	1200	1300
η, 10^{-3} Па·с	4,12	3,88	3,37	2,98	2,67

Золото. Метод з. к. к. [86], $t=1063 \div 1364$ °C:

$$\lg \eta \text{ (Па·с.)} = 0{,}8305\,[1000/(t+273)] - 2{,}9456.$$

Родий. Метод з. к. к. [61]:

t, °C	2000	2050	2100
η, 10^{-3} Па·с	5,11	4,95	4,83

Палладий. Метод. з. к. к. [87], $t=1560$ °C, $\eta=4{,}22\cdot10^{-3}$ Па·с.
Платина. Метод з. к. к. [88]:

t, °C	1797	1827	1897	1947	1977
η, 10^{-3} Па·с	7,60	7,41	6,82	6,45	6,43

Сплавы серебра

Серебро—германий. Метод з. к. к. [85] (табл. 3.16).

ТАБЛИЦА 3.16

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ (η, 10^{-3} Па·с) РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag—Ge

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C								
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400
98	—	—	—	—	3,74	3,51	3,28	3,28	—
89	—	—	—	3,70	3,35	3,11	2,89	2,70	2,56
78	3,68	3,33	3,04	2,77	2,57	2,40	2,28	—	—
61,1	—	—	1,82	1,68	1,56	1,48	1,42	1,35	—

Серебро—индий. Метод з. к. к. [89], $\eta=A\exp[E/R(t+273)]$, Па·с:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	A, 10^{-5} Па·с	E, кДж/моль
80	845—985	0,516±0,083	17,68±1,47
60	645—840	0,673±0,073	11,36±0,84
40	490—715	0,729±0,036	6,91±0,34
20	395—595	0,530±0,037	6,58±0,42

Серебро—кремний. Методы з. к. к. [90]:

c_{Ag}, % (ат.)	89,4	83,2	70,1	51,0
ν, 10^{-7} м²/с, при t, °C:				
1300	2,83	2,92	3,25	3,72
1400	2,58	2,70	2,88	3,30

Серебро—медь. Метод з. к. к. [46]:

c_{Ag}, % (ат.)	77,0	60,2	37,2	16,4
η, 10^{-3} Па·с, при t, °C:				
1300	2,62	2,66	2,71	2,80
1200	2,86	2,88	2,96	3,07
1100	3,22	3,24	3,35	3,54
1000	3,69	3,72	3,92	4,20
900	4,30	4,34	4,65	—
800	—	5,28	—	—
$t_{ликв}$	4,65 (848 °C)	5,49 (781 °C)	4,92 (860 °C)	4,43 (965 °C)

Серебро—олово. Методы з. к. к. [89], $\eta=A\exp[E/R(t+273)]$, Па·с:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	A, 10^{-5} Па·с	E, кДж/моль
80	760—930	0,442±0,026	17,72±0,55
60	600—790	0,458±0,026	14,46±1,09
40	490—690	0,624±0,061	7,50±0,67
20	500—650	0,346±0,031	8,76±0,59

Серебро—ртуть. Методы з. к. к. [79]:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60
ν, 10^{-7} м²/с, при t, °C:				
400	—	—	—	—
500	—	—	—	—
600	—	—	—	—
700	—	—	—	25,20
800	—	—	24,9	23,20
900	28,80	24,50	23,40	22,10
1000	25,30	22,50	22,40	21,50

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	50	40	30	20	10
ν, 10^{-7} м²/с, при t, °C:					
400	—	—	—	—	9,58
500	—	—	15,05	11,15	8,66
600	21,50	17,20	13,64	10,38	7,96
700	19,10	15,70	12,49	9,58	—
800	17,08	—	—	—	—
900	15,59	—	—	—	
1000	—	—	—	—	—

Серебро—свинец. Метод з. к. к. [80]:

c_{Ag}, % (ат)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
ν, 10^{-7} м²/с, при t, °C:									
400	—	—	—	—	—	—	—	—	1,80
500	—	—	—	—	—	—	—	1,51	1,49
600	—	—	—	—	—	1,80	1,48	1,34	1,30
700	—	—	2,45	1,01	1,77	1,50	1,24	1,18	1,16
800	3,54	2,54	2,06	1,72	1,53	1,32	1,10	1,06	1,05
900	3,06	2,20	1,79	1,44	1,35	1,26	1,00	0,98	0,96
1000	2,74	1,93	1,57	1,31	1,19	1,03	0,92	0,92	0,92

Серебро—сурьма. Метод з. к. к. [89,] $\eta = A \exp[E/R(t+273)]$, Па·с:

c_{Ag}, % (ат.)	t, °C	A, 10^{-5} Па·с	E, кДж/моль
80	740—930	0,738±0,093	13,66±1,09
60	620—795	0,771±0,039	11,31±0,42
40	590—795	0,357±0,040	11,23±0,84
20	600—810	0,288±0,053	11,65±1,38

Сплавы золота

Золото—медь. Метод з. к. к. [46]:

c_{Au}, % (ат.)	49,2	31,3	10,7
η, 10^{-3} Па·с, при t, °C:			
1300	3,54	3,23	2,91
1200	3,99	3,71	3,34
1100	4,53	4,30	3,96
1000	5,22	5,01	—
900	6,15	—	—
$t_{ликв}$	6,25 (890 °C)	5,67 (926 °C)	4,60 (1019 °C)

Сплавы родия

Родий—кремний. Метод з. к. к. [91]:

c_{Rh}, % (ат.)	85	75	67	55	50	40	30
ν, 10^{-7} м²/с, при t=1600 °C	3,74	3,40	3,67	3,24	3,33	3,24	3,16

Родий—медь, никель. Метод з. к. к. [91] при t=2000 °C:

c_{Rh}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
ν, 10^{-7} м²/с, систем:									
Rh—Cu	4,20	3,60	3,10	2,70	2,35	2,05	1,90	1,70	1,60
Rh—Ni	4,70	4,50	4,35	4,20	4,05	3,85	3,75	3,65	3,55

Сплавы палладия

Палладий—алюминий. Метод з. к. к. [69]:

c_{Pd}, % (ат)	82,8	71,9	59,0	50,4	43,2
η, 10^{-3} Па·с, при t=1750 °C	6,99	5,00	4,58	5,00	6,26

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	27,6	20,2	14,5	9,8	6,0
η, 10^{-3} Па·с, при t=1750 °C	3,13	2,95	2,09	1,53	1,23

Паладий—кремний. Метод з. к. к. [63]:

c_{Pd}, % (ат.)	92,8	83,4	70,4	65,9	58,1
η, 10^{-3} Па·с, при t=1600 °C	4,18	2,78	2,27	2,27	2,23

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	54,6	51,4	43,8	44,2
η, 10^{-3} Па·с, при t=1600 °C	2,00	1,67	1,43	1,25

Палладий—кобальт, медь, никель, серебро. Методы з. к. к. [69] (табл. 3.17).

ТАБЛИЦА 3.17

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Система	c_{Pd}, % (ат.)	t, °C	ν, 10^{-7} м²/с	Система	c_{Pd}, % (ат.)	t, °C	ν, 10^{-7} м²/с
Pd—Co	83,3	1600	5,90	Pd—Ni	68,8	1530	6,66
		1650	5,80			1550	6,40
		1700	5,67			1600	6,00
	35,7	1550	5,20		19,1	1520	5,78
		1600	5,10			1550	5,44
		1650	5,02			1600	5,40
Pd—Cu	58,2	1540	5,07	Pd—Ag	90,1	1580	5,75
		1580	4,72			1600	5,67
		1600	4,30			1620	5,55
	20,4	1540	4,00		50,3	1540	4,50
		1600	3,55			1600	4,40
		1650	3,16			1650	4,25

Палладий—олово. Метод з. к. к. [87]:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20
ν, 10^{-7} м²/с, при t, °C:								
1450	3,85	3,62	4,50	3,83	4,09	3,34	2,45	1,52
1600	3,25	3,12	3,47	3,02	3,29	2,87	2,11	1,33

Палладий—хром. Метод з. к. к. [90]:

c_{Pd}, % (ат.)	66,2	53,3	49,8	40,3	37,4
ν, 10^{-7} м/с, при t, °C:					
1600	5,35	4,99	4,53	4,88	5,12
1700	4,96	4,64	4,02	4,39	4,74

Сплавы платины

Платина—железо, кобальт, медь, никель. Метод з. к. к. [92] при t=1800 °C (табл. 3.18).

Платина—кремний. Метод з. к. к. [91]:

c_{Pt}, % (ат.)	85	77	67	61	50	33
ν, 10^{-7} м²/с, при t = 1400 °C	2,92	2,68	3,06	2,83	3,16	2,65

ТАБЛИЦА 3.18

ВЯЗКОСТЬ η, 10^{-3} Па·с, РАСПЛАВОВ ПЛАТИНЫ

Система	c_{Pt}, % (ат.)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Pt—Fe	3,58	3,65	3,80	3,95	4,20	4,50	4,85	5,30	5,95
Pt—Co	3,70	3,87	4,00	4,24	4,51	4,82	5,18	5,60	6,15
Pt—Cu	1,76	2,52	3,23	4,00	4,65	5,25	5,76	6,12	6,53
Pt—Ni	3,00	3,25	3,55	3,90	4,35	4,80	5,25	5,78	6,27

Платина—олово. Метод з. к. к. [88]:

c_{Pt}, % (ат.) . . .	80	75	65	58	50	40	25	10
ν, 10^{-7} м²/с, при t, °С:								
1477	2,48	2,86	2,91	2,84	2,89	2,42	1,85	1,30
1777	2,05	2,26	2,52	2,08	2,09	1,84	1,49	1,13

Многокомпонентные сплавы на основе платины. Метод з. к. к. [61] (табл. 3.19).

ТАБЛИЦА 3.19

ВЯЗКОСТЬ ν, 10^{-7} м²/с, МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

Система, % (ат.)	t, °С		
	1800	1900	2000
Pt—Rh—Ir 52,8—44,8—2,4	—	4,4	4,2
Pt—Pd—Rh—Ru 48,4—34,9—14,5—2,2	—	3,9	3,6
Pt—Pd—Rh—Ir 36,2—45,6—17,5—0,7	4,1	3,8	3,7
Pt—Pd—Rh 68,4—23,5—8,1	3,9	3,7	3,6

3.6. Термодинамические свойства

Золото [93]:

t, °С	c_p, Дж/(моль·град)	$H_T - H_{298}$, кДж/моль	$S_T - S_{298}$, Дж/(моль·град)	$\frac{G_T - H_{298}}{(t+273)}$, Дж/(моль·град)
1063,15	33,41	41,66	50,36	66,75
1127	32,62	43,76	51,90	68,21
1227	31,34	46,96	54,11	70,37

ТАБЛИЦА 3.20

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ [93, 94]

Me	t_m, °С	ΔH_m кДж/моль	ΔS_m, Дж/(моль·град)	$\Delta H_{V,298}$, кДж/моль	$\Delta H^*_{V,T}$, Дж/(моль·град)
Ag	960,5	11,29	—	284,88	—
Au	1063,15	12,57	9,41	368,72	106,98 (2857)
Ru	2250	24,32	9,64	650,92	134,83 (4150)
Os	3027	31,81	9,64	—	141,37 (4992)
Rh	1960	21,52	9,64	553,92	124,43 (3697)
Ir	2443	26,17	9,64	670,40	128,70 (4428)
Pd	1552	17,59	9,64	377,10	110,62 (2964)
Pt	1769	19,68	9,64	565,65	124,53 (3827)

* В скобках указаны t, °С.

Рутений [95]. $t=(2340\div2484)$, °С, $\Delta H_T=17095+51,91\ (t+273)$, кДж/моль, $c_p=51,96$ Дж/(моль·град).

Сплавы серебра

Серебро—алюминий. Метод калориметрический [96], $t=970$ °С: $c_{Ag}=9,7\div90$ % (ат.), $\Delta H_{mx}=6,36\,N_{Ag}-44,26\,N_{Ag}^2+37,90\,N_{Ag}^3$, кДж/моль

Метод диффузионный [97], $t=1340$ °С:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
a_{Ag}	0,867	0,642	0,427	0,273	0,187	0,126	0,084	0,053	0,027

Серебро—висмут. Метод калориметрический [89], $t=970$ °С:

$c_{Ag}=8,6-83,9\%$ (ат.), $\Delta H_{mx}=15,66N_{Ag}-47,10N_{Ag}^2+$
$+51,35N_{Ag}^3-19,91N_{Ag}^4$, кДж/моль.

ТАБЛИЦА 3.21

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ПОЛИТЕРМ ДАВЛЕНИЯ ПАРА
$\lg p=A+B/(t+273)$Па ($Me_l=Me_g$ при 0,1 МПа) [93, 94]

Me	t, °С	A	B
Ag	1450—1600	10,467	13 328
Au	1063—2927	10,710	17 866
Ru	2250—4227	12,159	31 642
Os	2027—5227	12,386	39 002
Rh	1960—3727	11,687	26 537
Ir	2443—4727	11,859	32 158
Pd	1552—3027	10,674	18 339
Pt	1769—3927	11,672	27 345

Метод эффузионный [98], $t = 1100\,°C$:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
a_{Ag}	0,88	0,77	0,67	0,61	0,52	0,43	0,34	0,25	0,11

Серебро—галлий. Метод калориметрический [96], $t = 970\,°C$:

$c_{Ag} = 14{,}3 \div 87{,}0\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = 7{,}81 N_{Ag} - 37{,}59 N^2_{Ag} -$

$- 29{,}78\, N^3_{Ag}$, кДж/моль.

Серебро—германий. Метод калориметрический [96], $t = 970\,°C$:

$c_{Ag} = 10{,}5 \div 71{,}8\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = 10{,}79 N_{Ag} -$

$- 16{,}41\, N^2_{Ag} + 15{,}48 N^3_{Ag} - 36{,}60 N^4_{Ag} + 26{,}80 N^5_{Ag}$, кДж/моль.

$c_{Ag} = 71{,}8 \div 93{,}7\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = 35{,}76 N_{Ag} -$

$- 82{,}87\, N^2_{Ag} + 47{,}10 N^3_{Ag}$, кДж/моль.

Метод калориметрический [99], $t = 960\,°C$:

c_{Ag}, % (ат.) . . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
ΔG_{mx}, кДж/моль	2,51	4,12	5,10	5,54	5,62	5,49	4,93	4,04	2,51
a_{Ag}	0,92	0,87	0,78	0,69	0,60	0,50	0,40	0,30	0,16

Серебро—железо—марганец. Метод распределения в двух фазах [51], $t = 1550\,°C$:

c_{Ag}, % (ат.) . . .	91,7	86,7	76,6	70,3	68,8	67,4
c_{Fe}, % (шт.) . . .	1,1	1,2	1,4	1,6	1,6	1,6
c_{Mn}, % (ат.) . . .	7,2	12,1	22,0	28,1	29,6	31,0
γ_{Ag}	1,0	0,98	0,90	0,86	0,86	0,86

Серебро—золото. Метод калориметрический [100], $t = 1100\,°C$:

$c_{Ag} = 10 \div 90\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = - 10{,}44\, N_{Au} + 9{,}64 N^2_{Au} +$

$+ 0{,}8 N^3_{Au}$, кДж/моль.

Серебро—золото—свинец. Метод э. д. с. [101], $t = 927\,°C$ (рис. 3.1).

Серебро—индий. Метод калориметрический [96], $t = 970\,°C$:

$c_{Ag} = 10{,}5 \div 90{,}4\%$ (ат.), $\Delta H_{mx} = - 3{,}40 N_{Ag} + 6{,}69 N^2_{Ag} -$

$- 86{,}69 N^3_{Ag} + 144{,}41 N^4_{Ag} + 62{,}11 N^5_{Ag} + 1{,}10 N^6_{Ag}$, кДж/моль.

Метод э. д. с. [102], $t = 827\,°C$:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	1,65	2,70	3,24	3,36	3,14
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль . .	0,96	1,50	1,71	1,63	1,38
a_{Ag}	0,865	0,721	0,593	0,485	0,366

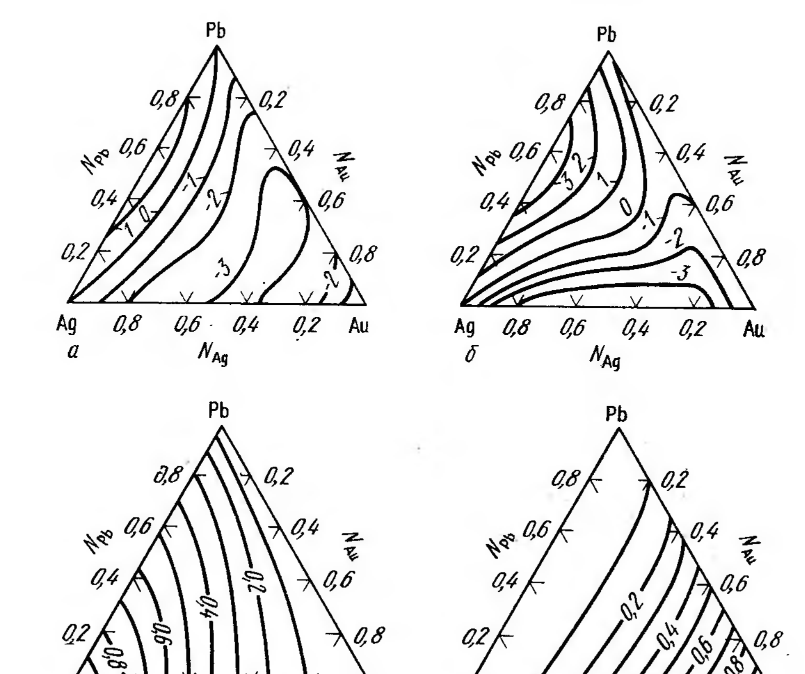


Рис. 3.1. Избыточная интегральная свободная энергия смешения ΔG^E_{mx}, кДж/моль (*а*), интегральная энтальпии смешения ΔH_{mx}, кДж/моль (*б*), активности серебра (*в*) и золота (*г*) в расплавах системы Au—Pb—Ag при 927 °C

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	2,66	2,03	1,31	0,61
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль . . .	1,01	0,61	0,26	0,003
a_{Ag}	0,275	0,204	0,140	0,079

Серебро—кальций. Метод э. д. с. [103], $t = 800\,°C$:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . . .	11,82	19,92	25,81	28,83	29,20
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль . . .	8,90	15,52	20,36	22,80	23,02
a_{Ca}	1,10	2,10	2,10	0,013	0,053

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20*	10*
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . . .	27,70	24,34	18,86	10,91
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль . . .	21,67	18,88	14,38	8,09
a_{Ca}	0,133	0,287	0,527	0,746

* Рассчитано по фазовой диаграмме.

Серебро—кремний. Метод диффузионный [104], t=1500 °С:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	7,85	8,69	5,53	1,66	—0,43
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . .	5,04	7,40	8,50	8,82	8,64
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль . . .	0,24	0,01	0,52	1,11	1,59
a_{Ag}	0,884	0,756	0,642	0,555	0,493

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	0,26	3,11	5,99	5,90
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . .	8,13	7,13	6,06	4,08
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль . .	1,80	1,71	1,32	0,72
a_{Ag}	0,441	0,379	0,288	0,158

Серебро—литий. Метод калориметрический [105], t=977 °С:

c_{Ag}, % (ат.) . . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	3,18	5,60	7,35	8,50	9,00	8,75	7,65	5,70	3,18
$-\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) .	3,8	4,5	5,6	6,2	6,4	6,2	5,6	4,5	3,0

Серебро—медь. Метод калориметрический [106], t=1100 °С (ΔH_{mx}); метод эффузионный [107], t=1100 °С (a_{Ag}):

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
ΔH_{mx}, кДж/моль . . .	1,25	2,25	2,95	3,38	3,63
a_{Ag}	0,902	0,850	0,798	0,731	0,68

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
ΔH_{mx}, кДж/моль . . .	3,55	3,12	2,44	1,30
a_{Ag}	0,594	0,500	0,400	0,282

Серебро—олово. Метод калориметрический [96], t=970 °С:

c_{Ag} = 10,6÷50,3% (ат.), $\Delta H_{mx} = 2{,}59N_{Ag} - 4{,}44N^2_{Ag} -$

$- 19{,}13N^3_{Ag} + 20{,}98N^4_{Ag}$, кДж/моль.

c_{Ag} = 50,3÷90,8% (ат.), $\Delta H_{mx} = 18{,}97N_{Ag} -$

$- 63{,}96N^2_{Ag} + 44{,}99N^3_{Ag}$, кДж/моль.

Метод э. д. с. [108], t=827 °С (ΔG^E_{mx}); [109] t=500, 560, 620 °С (a_{Ag}):

c_{Ag}, % (ат.)	80	70	60	50
$-\Delta H^E_{mx}$, кДж/моль . .	2,91	3,29	3,16	2,84
a_{Ag} при t, °С:				
827	0,676	0,503	0,379	0,297
620	—	0,396	0,336	0,309
560	—	—	0,367	0,334
500	—	—	—	0,354

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H^E_{mx}$, кДж/моль . .	2,39	1,83	1,24	0,67
a_{Ag} при t, °С:				
827	0,220	0,154	0,109	0,051
620	0,287	0,241	0,201	0,157
560	0,317	0,271	0,232	0,183
500	0,333	0,292	0,259	0,208

Серебро—палладий. Метод диффузионный [110], t=1600 °С:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Ag}	0,903	0,805	0,707	0,609	0,510

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Ag}	0,409	0,307	0,205	0,102

Серебро—свинец. Метод э. д. с. [111] t=1000 °С (ΔH_{mx}, ΔG_{mx}); [112] t=827 °С (ΔG^E_{mx}) [109] t=500, 560, 620 °С (a_{Ag}):

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
ΔH_{mx}, кДж/моль	1,44	2,45	3,08	3,44	3,60
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	2,87	4,23	5,15	5,61	5,81
ΔG^E_{mx}, кДж/моль	0,54	1,04	1,45	1,75	1,90
a_{Ag} при t, °C:					
1000	0,90	0,82	0,73	0,64	0,56
827	0,900	0,807	0,730	0,659	0,596
620	—	—	—	—	0,617
560	—	—	—	—	—
500	—	—	—	—	—

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
ΔH_{mx}, кДж/моль	3,50	3,23	2,59	1,44
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	5,66	5,11	4,27	2,93
ΔG^E_{mx}, кДж/моль	1,87	1,66	1,28	0,72
a_{Ag} при t, °C:				
1000	0,46	0,38	0,26	0,16
827	0,534	0,450	0,347	0,198
620	0,574	0,518	0,414	0,265
560	—	0,548	0,444	0,286
500	—	—	0,476	0,310

Серебро—сурьма. Методы калориметрический [98] $t=1100$ °C (ΔH_{mx}, a_{Ag}) и переноса в струе инертного газа [113] $t=1000$ °C (ΔG^E_{mx}, a_{Ag}):

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
ΔH_{mx}, кДж/моль	—1,79	—2,90	—2,50	—1,26	0
ΔG^E_{mx}, кДж/моль	4,11	6,62	7,45	7,18	6,45
a_{Ag} при t, °C:					
1200	0,850	0,645	0,448	0,312	0,215
1100	0,832	0,610	0,414	0,280	0,194
1000	0,812	0,561	0,360	0,236	0,167

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
ΔH_{mx}, кДж/моль	0,61	1,08	1,01	0,71
ΔG^E_{mx}, кДж/моль	5,24	4,11	2,62	1,23
a_{Ag} при t, °C:				
1200	0,147	0,098	0,060	0,030
1100	0,134	0,091	0,055	0,028
1000	0,119	0,083	0,051	0,027

Серебро—таллий. Метод калориметрический [96], $t=970$ °C:

$c_{Ag} = 16,4\div89,4$ % (ат.), $\Delta H_{mx} = 12,30N_{Ag} + 17,04\,N^2_{Ag} + 4,74N^3_{Ag}$, кДж/моль.

Метод торзионно-эффузионный [114], $t=702$ °C:

c_{Ag}, % (ат.)	65	60	50	40	30	20	10
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	3,77	3,86	3,67	3,39	2,99	2,42	1,66
a_{Ag}	0,657	0,622	0,562	0,511	0,462	0,396	0,276

Серебро—теллур. Методы эффузионный (a_{Ag}) и калориметрический (ΔH_{mx}, ΔS_{mx}) [115], $t=1008$ °C:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	4,29	9,60	15,42	15,59	13,07
ΔS_{mx}, Дж/(моль·град)	—0,44	2,96	—6,50	—5,78	—3,31
a_{Ag}	0,916	0,860	0,828	0,775	0,669

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	10,64	7,06	5,28	2,60
ΔS_{mx}, Дж/(моль·град)	—1,23	0,72	2,38	2,74
a_{Ag}	0,440	0,260	0,108	0,002

Серебро—цинк. Метод э. д. с. [116], $t=750$ °C:

c_{Ag}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	3,16	5,24	6,77	7,61	7,73
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль	1,99	3,42	4,52	5,11	5,15
a_{Ag}	0,865	0,712	0,551	0,367	0,239

Продолжение

c_{Ag}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	7,17	5,87	4,06	2,12
$-\Delta G^E_{mx}$, кДж/моль	4,69	4,94	2,70	1,42
a_{Ag}	0,141	0,077	0,036	0,015

Сплавы золота

Золото—алюминий. Методы э. д. с. и распределения [117], $t=1100$ °C, $_{Au}=5\div85$ % (ат.):

$$R\,(t+273)\ln\gamma_{Au} = -32660\,(1-N_{Au})^2 + 16330\,(1-N_{Au})^3.$$

Метод калориметрический [100], $t=1100$ °C, $c_{Au}=10,0\div90,4$ % (ат.);

$$\Delta H_{mx} = -58,0N_{Au} + 15,39N^2_{Au} + 42,66N^3_{Au},\ \text{кДж/моль}.$$

Золото—висмут. Методы давлением пара (a_{Au}) и калориметрический (ΔH_{mx}) [98], t=1100 °C:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Au}	0,881	0,785	0,680	0,584	0,485
ΔH_{mx}, кДж/моль	—0,13	0,05	0,15	2,16	2,53
ΔG_{mx}, кДж/моль	1,30	2,13	2,59	2,80	2,92
ΔS_{mx}, Дж/(моль·град)	0,82	1,55	1,98	2,19	2,28

Продолжение

c_{Au}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Au}	0,384	0,285	0,183	0,084
ΔH_{mx}, кДж/моль	2,65	1,89	0,14	0,08
ΔG_{mx}, кДж/моль	2,83	2,56	2,10	1,33
ΔS_{mx}, Дж/(моль·град)	2,18	1,98	1,59	1,00

Золото—галлий. Метод калориметрический [118]:

Соединение	t_m, °C	ΔH_m, кДж/моль	ΔS_m, Дж/(моль · град)	c_p, Дж/(моль · град)
AuGa	470	13,70±0,17	18,44±0,21	37,0±1(470~600 °C)
$AuGa_2$	492	17,18±0,29	22,46±0,28	37,7±1(492~600 °C)

Метод калориметрический [100], t=1100 °C, c_{Au}=9,6÷90,5 % (ат.):

$$\Delta H_{mx} = -33{,}38N_{Au} + 12{,}66N_{Au}^2 + 20{,}72N_{Au}^3,\ \text{кДж/моль}.$$

Золото—германий. Методы калориметрический [99], t=1150 °C и масс-спектрометрический (γ_{Au}) [119], t=1400 °C:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	2,49	3,70	4,50	4,82	4,68
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	5,03	4,38	10,98	12,40	13,16
ΔS_{mx}, Дж/(моль · град)	1,76	3,23	4,48	5,32	5,87
γ_{Au}	0,95	0,81	0,62	0,42	0,31

Продолжение

c_{Au}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	4,31	3,29	2,45	1,35
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	12,82	11,65	9,43	5,49
ΔS_{mx}, Дж/(моль · град)	5,91	5,61	4,78	3,02
γ_{Au}	0,23	0,18	0,15	0,13

Золото—железо. Методы эффузионный (ΔG_{mx}) [120], t=1350 °C и распределения (a_{Au}) [121]:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	5,28	7,88	9,34	10,01
a_{Au} при t °C:				
1100	0,855	0,718	0,570	0,475
1200	0,865	0,700	0,550	0,448
1300	0,855	0,700	0,540	0,420

Продолжение

c_{Au}, % (ат.)	50	40	30	24
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	9,76	8,97	7,63	6,62
a_{Au} при t °C:				
1100	—	—	—	—
1200	0,380	—	—	—
1300	0,346	0,303	0,286	—

Золото—индий. Метод калориметрический [118]:

Соединение	t_m, °C	ΔH_m, кДж/моль	ΔS_m, Дж/(моль · град)	c_p, Дж/(моль · град)
AuIn	506	11,48±0,17	14,75±0,21	37,6±1 (506~600 °C)
$AuIn_2$	544	15,75±0,34	19,27±0,42	38,6±1 (544~600 °C)

Метод калориметрический [100], t=1100 °C, c_{Au}=10,6÷91,2 % (ат.):

$$\Delta H_{mx} = -30{,}0N_{Au} + 11{,}77N_{Au}^2 + 18{,}23N_{Au}^3,\ \text{кДж/моль}.$$

Золото—кадмий. Метод эффузионный [122], t=927 °C:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
a_{Au}	0,84	0,60	0,37	0,19	0,08	0,03	0,01	0,002	0,001
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	8,46	15,67	20,74	22,79	23,63	22,84	20,03	14,71	7,75

Золото—кобальт. Метод эффузионный [123], t=1350 °C:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
a_{Au}	0,86	0,80	0,72	0,64	0,61	0,57	0,55	0,51	—
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	0,52	4,74	5,24	5,28	5,07	4,69	4,19	3,60	2,68

Золото—медь. Метод калориметрический [106], t=1100 °C:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	1,75	2,75	3,70	4,20	4,40	4,25	3,75	2,70	1,70

Золото—никель. Метод эффузионный [124], t=1547 °C:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
ΔH_{mx}, кДж/моль	1,24	2,28	3,05	3,49	3,60	3,36	2,81	2,01	1,03
ΔG_{mx}^E, Дж/моль	87	221	375	528	653	727	725	620	387
ΔS_{mx}^E, Дж/(моль · град)	0,63	1,13	1,47	1,63	1,62	1,45	1,14	0,76	0,35
a_{Au}	0,898	0,796	0,695	0,598	0,504	0,413	0,322	0,227	0,123

Золото—олово. Метод калориметрический [118]:

t_m = 418 °C; $\Delta H_m = 12{,}32 \pm 0{,}21$ кДж/моль,

$\Delta S_m = 17{,}81 \pm 0{,}29$ Дж/(моль·град),

$c_p = 37{,}1 \pm (418 \sim 600)$ Дж/(моль·град).

Метод калориметрический [100], $t=1100\,°C$, $c_{Au}=10{,}9$—$90{,}1$ % (ат.)

$$\Delta H_{mx}=-26{,}36N_{Au}+20{,}42N_{Au}^2+5{,}94N_{Au}^3,\ \text{кДж/моль}.$$

Метод эффузионный [125], $t=1600\,°C$:

c_{Au}, % (ат.) . . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	5,56	9,90	13,01	14,82	15,40	14,82	13,01	9,90	5,51
γ_{Au}	0,94	0,78	0,58	0,41	0,30	0,24	0,20	0,16	0,12

Золото—свинец. Метод э. д. с. [126], $t=927\,°C$:

c_{Au}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . .	4,48	7,12	8,76	9,60	9,81	9,34	8,42	6,87	4,40
$-\Delta H_{mx}$, Дж/моль . . .	258	486	599	696	754	645	478	235	25
ΔS_{mx}, Дж/(моль · град)	3,52	5,53	6,79	7,42	7,54	7,25	6,62	5,53	3,65
a_{Au}	0,883	0,745	0,603	0,469	0,350	0,259	0,184	0,103	0,039

Золото—сурьма. Метод калориметрический [118]:

$t_m=460\,°C$; $\Delta H_m=18{,}65\pm0{,}34$ кДж/моль;

$\Delta S_m=25{,}43\pm0{,}46$ Дж/(моль·град);

$c_p=37{,}6\pm1$ (460~600) Дж/(моль·град).

Метод переноса в струе инертного газа [113], $t=1000\,°C$:

c_{Au}, % (ат.) . .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	13,07	19,94	20,57	17,73	15,55	11,61	7,33	4,02	1,34
ΔG_{mx}, кДж/моль . .	6,24	9,55	11,10	11,73	11,36	10,06	8,13	5,70	3,10
a_{Au} при t, °C:									
1000	0,006	0,016	0,033	0,065	0,118	0,216	0,348	0,530	0,804
1100	0,007	0,017	0,043	0,085	0,156	0,272	0,415	0,588	0,830
1200	0,008	0,018	0,053	0,105	0,191	0,315	0,473	0,646	0,850

Золото—теллур. Метод калориметрический [118]:

$t_m=464\,°C$; $\Delta H_m=15{,}88\pm0{,}29$ кДж/моль;

$\Delta T_m=21{,}54\pm0{,}38$ Дж/(моль·град);

$c_p=36{,}83\pm1$ (464~600) Дж/(моль·град)

Методы калориметрический (ΔH_{mx}, ΔS_{mx}) и эффузионный (a_{Au}) [115], $t=1008\,°C$:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50
ΔH_{mx}, кДж/моль . . .	11,27	10,18	7,58	4,86	2,89
ΔS_{mx}, Дж/(моль·град) .	12,57	13,66	13,53	12,82	11,73
a_{Au}	0,899	0,798	0,687	0,535	0,377

Продолжение

c_{Au}, % (ат.)	40	30	20	10
ΔH_{mx}, кДж/моль . . .	1,89	1,34	0,84	0,34
ΔS_{mx}, Дж/(моль·град)	10,64	9,18	7,21	4,36
a_{Au}	0,236	0,139	0,076	0,032

Золото—цинк. Метод э. д. с. [116], $t=750\,°C$:

c_{Au}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	8,14	15,71	21,03	24,05	24,51
$-\Delta G_{mx}^E$, кДж/моль . .	6,35	12,19	16,59	19,44	20,28
a_{Au}	0,840	0,629	0,366	0,132	0,042

Продолжение

c_{Au}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}^E$, кДж/моль . .	22,75	18,77	13,32	7,04
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . .	19,15	16,43	11,86	6,54
a_{Au}	0,010	0,001	0,000	0,00

Сплавы родия

Родий—кремний, медь, олово. Метод эффузионно-торзионный [127] (табл. 3.22).

ТАБЛИЦА 3.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РОДИЯ В РАСПЛАВАХ Rh—Si, Rh—Cu, Rh—Sn

Система, t, °C	c_{Rh}, % (ат.)							
	80	70	60	50	40	30	20	10
Rh—Si, 1700	0,718	0,519	0,327	0,192	0,108	0,059	0,021	0,006
Rh—Cu, 1600	—	0,786	0,730	0,683	0,627	0,533	0,403	0,241
Rh—Sn, 1600	0,681	0,481	0,269	0,070	0,021	0,012	0,009	0,003

Метод калориметрический [128], ΔH_{mx} [$(Rh+Sn)_{\text{нас.р-р}}+Rh\rightarrow RhSn_4$]:

t, °C	427	452	477	502
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	40,35±0,50	40,27±0,59	36,41±0,50	35,28±0,29

Сплавы иридия

Иридий—лантан, празеодим, церий. Метод эффузионный [129], $t=1527\div2027\,°C$, $\Delta G_{mx}=A+B(t+273)$, кДж/моль:

Соединение	A	B
Ir_5La	172	0,008
Ir_5Pr	264	—0,021
Ir_5Ce	176	0,017

Сплавы палладия

Палладий—алюминий. Метод калориметрнческий [130], t=1700 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	19,09	39,49	52,36	53,09	52,11

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	49,60	44,20	32,23	17,07

Палладий—вольфрам. Метод эффузионный [131], t=1700 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Pd}	0,785	0,625	0,490	0,393	0,308

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Pd}	0,240	0,172	0,111	0,061

Палладий—железо. Метод эффузионный [131], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Pd}	0,900	0,804	0,725	0,642	0,574

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Pd}	0,498	0,405	0,287	0,151

Метод э. д. с. [69], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	82	55	34	18	5
ΔG^E_{mx}, кДж/моль . . .	1,80	3,10	2,80	1,90	0,67

Палладий—кобальт. Метод эффузионный [131], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.) .	90	80	70	60	50	40	30	20	10
a_{Pd}	0,910	0,821	0,731	0,645	0,560	0,470	0,366	0,262	0,146

Метод э. д. с. [69], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	84	56	36	19	5
ΔG^E_{mx}, кДж/моль . . .	1,10	1,80	1,80	1,20	0,43

Палладий—кремний. Метод калориметрический [132], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	24,74	44,86	56,41	55,27	54,49
a_{Pd}	0,90	0,79	0,64	0,42	0,24

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	51,24	39,41	26,73	13,50
a_{Pd}	0,12	0,08	0,06	0,03

Палладий—марганец. Метод э. д. с. [70], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	82,2	67,3	54,6	43,7	34,0
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль . .	3,4	4,9	5,5	5,5	5,7
$-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град)	0,5	0,7	0,8	0,8	0,7

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	25,5	18,0	11,0	5,0
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль .	4,4	3,5	2,4	4,3
$-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град)	0,5	0,5	0,2	0,2

Палладий—медь. Метод эффузионный [131], t=1500 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Pd}	0,925	0,845	0,757	0,678	0,575

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Pd}	0,474	0,370	0,251	0,144

Метод э. д. с. [69], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	84	58	40	20	6
ΔG^E_{mx}, кДж/моль . . .	0,56	0,83	0,95	0,65	0,24

Палладий—никель. Метод эффузионный [131], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Pd}	0,900	0,805	0,720	0,642	0,550

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Pd}	0,470	0,384	0,273	0,144

Метод э. д. с. [69], t=1600 °C:

c_{Pd}, % (ат.)	83	56	35	19	6
ΔG^E_{mx}, кДж/моль . . .	1,10	1,90	1,80	1,20	0,43

Метод калориметрический [132], $t = 1600$ °С:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
ΔH_{mx}, кДж/моль . .	0,16	0,30	0,61	0,75	0,81
a_{Pd}	0,80	0,70	0,60	0,50	0,42

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
ΔH_{mx}, кДж/моль . . .	0,67	0,70	0,46	0,18
a_{Pd}	0,42	0,36	0,19	0,14

Палладий—олово. Метод эффузионно-торзионный [127], $t = 1600$ °С:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Pd}	0,856	0,667	0,442	0,163	0,072

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Pd}	0,032	0,016	0,002	0,01

Палладий—свинец. Метод эффузионный [133], $t = 727$ °С:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-H_{mx}$, кДж/моль	18,0	25,2	26,4	25,7	24,4
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	5,0	8,0	10,0	11,2	11,6
$-\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) . .	11,8	15,8	16,2	15,7	14,6
$-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град) . .	14,3	19,8	20,9	20,8	19,7
a_{Pd} при t, °С;					
677	0,83	0,64	0,45	0,30	0,18
727	0,84	0,68	0,53	0,39	0,25
777	0,87	0,74	0,59	0,44	0,31

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	22,6	20,0	16,0	10,4
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	11,2	10,0	8,0	5,0
$-\Delta S_{mx}$, Дж/(моль·град) . .	13,0	10,9	8,0	4,6
$-\Delta S^E_{mx}$, Дж/(моль·град) . .	17,9	15,0	11,4	6,5
a_{Pd} при t, °С:				
677	0,10	0,05	0,02	0,01
727	0,17	0,08	0,04	0,02
777	0,20	0,11	0,06	0,02

Палладий—теллур. Метод эффузионный [134], $t = 900$ °С:

c_{Pd}, % (ат.)	90	80	70	60	50
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . .	7,25	10,50	12,10	12,70	12,75
a_{Pd}	0,737	0,526	0,397	0,303	0,230

Продолжение

c_{Pd}, % (ат.)	40	30	20	10
$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль . .	12,10	11,10	9,04	6,15
a_{Pd}	0,167	0,106	0,051	0,017

Сплавы платины

Платина—железо. Метод эффузионный [135], $t = 1620$ °С:

c_{Pt}, % (ат.) .	60	50	40	30	20	10
a_{Fe}	0,047	0,110	0,308	0,545	0,580	0,765

Платина—кобальт. Метод эффузионный [135], $t = 1600$ °С:

c_{Pt}, % (ат.) . .	60	50	40	32	30	20
a_{Co}	0,060	0,150	0.350	0,500	0,530	0,760

Платина—кремний, медь, олово. Метод эффузионно-торзионный [127] (табл. 3.23).

ТАБЛИЦА 3.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНЫ В РАСПЛАВАХ Pt—Si, Pt—Cu, Pt—Sn

Система, t, °С	c_{Pt}, % (ат.)								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Pt—Si, 1700	0,897	0,772	0,583	0,404	0,253	0,141	0,080	0,039	0,009
Pt—Cu, 1600	—	—	0,643	0,475	0,304	0,165	0,063	0,018	0,007
Pt—Sn, 1600	—	0,700	0,473	0,229	0,065	0,024	0,011	0,006	0,002

Платина—медь. Метод эффузионный [136], $t = 1352$ °С:

c_{Pt}, % (ат.)	$-\Delta G_{mx}$, кДж/моль	$-\Delta H_{mx}$, кДж/моль	ΔS_{mx}, Дж/(моль·град)	a_{Pt}
10	8,67	8,17	0,31	0,008
26	15,38	13,93	0,89	0,089

Платина—никель. Метод эффузионный [135] $t = 1600$ °С, [137] $t = 1800$ °С:

c_{Pt}, % (ат.)	90	80	70	60	50
a_{Ni} при t, °С:					
1600	—	—	—	—	0,20
1800	0,910	0,825	0,730	0,637	0,540

Продолжение

c_{Pt}, % (ат.)	40	30	20	10
a_{Ni} при t, °С:				
1600	0,36	0,53	0,76	—
1800	0,465	0,354	0,250	0,125

4 ФИЗИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

4.1. Кристаллическая структура

Металлы платиновой группы, золото и серебро относятся к переходным элементам, которые характеризуются высокой прочностью межатомной связи. Природа межатомной связи в первую очередь определяет кристаллическую структуру и физические свойства металлов и сплавов. Характер и сила межатомной связи в металлах и металлических фазах определяются энергетическим состоянием электронов в кристаллической решетке. Некоторые параметры благородных металлов приведены в табл. 4.1.

Благородные металлы обладают кристаллической структурой с наиболее плотной атомной упаковкой (координационное число 12); гексагональной плотноупакованной (г. п. у) и гранецентрированной кубической (г. ц. к.) (см. табл. 4.1). Кристаллические структуры и параметры атомов благородных металлов приведены по данным работ [9, 138—142]. Ниже приведены результаты изменения периода решетки золота в зависимости от температуры [140]:

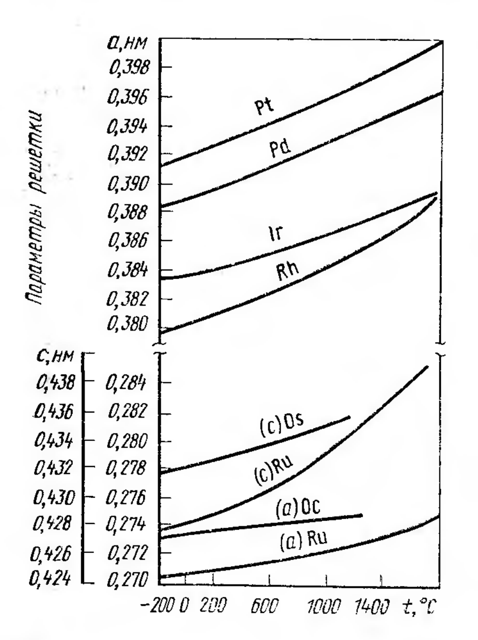


Рис. 4.1. Зависимость параметров решетки металлов платиновой группы от температуры

t, °С	17	51	99	143	204
a, нм	0,40782	0,40798	0,40830	0,40854	0,40888
t, °С	245	320	336	390	425
a, нм	0,40915	0,40959	0,40972	0,41006	0,41033

Влияние температуры на периоды решетки платиновых металлов приведены на рис. 4.1 [140].

Плотность. Благородные металлы по плотности следует разделить на две группы: легкие и тяжелые. Плотность благородных металлов, полученная экспериментально и рассчитанная по [142], приведена в табл. 4.1.

4.2. Электронная структура и поверхность Ферми

Структура валентных электронных оболочек изолированных атомов благородных металлов приведена в табл. 4.1. Условия существования атома в решетке кристалла резко отличаются от условий, в которых находится изолированный атом, однако энергетические состояния электронов в периодическом поле кристалла возникают из энергетических состояний свободного атома. Дискретные уровни при сближении свободных атомов в кристалле размываются в широкие энергетические полосы — зоны Бриллюэна. Форма этих зон обусловлена кристаллической структурой.

Наиболее полное объяснение свойств металла можно получить с помощью представлений о поверхности Ферми, ее форме, площади, плотности состояний. Поверхность Ферми — это изоэнергетическая поверхность в пространстве квазиимпульсов, отделяющая заполненные электронные состояния от незаполненных. Форма и топологические особенности поверхности Ферми того или иного металла определяются взаимодействием электронных волн с атомными плоскостями кристалла (отражения Вульфа—Брэгга) и числом ковалентных электронов [9, 143]; экспериментальное построение поверхностей Ферми металлов основано на изучении ряда физических свойств (рис. 4.2). Некоторые экспериментальные методы построения различных параметров поверхности Ферми приведены в работе [143].

В приближении свободных электронов поверхности Ферми серебра и золота, которые подобно меди являются одновалентными г. ц. к. металлами, должны быть сферами, полностью помещающимися внутри зоны Бриллюэна. Однако следует ожидать, что поверхности Ферми серебра и золота, так же как и меди, будут существенно искажены и возникнет касание с гексагональными гранями зоны Бриллюэна. Существование открытых орбит как в серебре, так и в золоте было установлено в экспериментах по измерению магнитосопротивления (рис. 4.3); в результате оказалось, что модель поверхности Ферми, предложенная Пиппардом для меди, хорошо описывает эти поверхности для серебра и золота. Этот вывод в дальнейшем был подтвержден как для серебра, так и для золота предварительными результатами исследования эффекта де Гааза ван Альфена и несколькими измерениями поперечных размеров с помощью магнитоакустических геометрических осцилляций [143].

Хотя формы поверхностей Ферми меди, серебра и золота подобны, интересно проследить изменение величины искажений сферической поверхности Ферми для свободных электронов у этих металлов. Поверхность Ферми серебра менее всего отличается от сферы свободных элек-

ТАБЛИЦА 4.1

СТРУКТУРА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [9, 138—142]

Свойство (параметр)	Рутений	Родий	Палладий	Серебро	Осмий	Иридий	Платина	Золото
Атомный номер	44	45	46	47	76	77	78	79
Атомная масса	101,07	102,9055	106,4	107,870	190,2	192,2	195,09	196,967
Атомный объем, 10^{-6} м³/моль	8,177	8,286	8,859	10,27	8,419	8,516	9,085	10,20
Атомный радиус, нм	0,134	0,134	0,137	0,144	0,135	0,1635	0,138	0,144
Кристаллическая структура	Г. п. у.	Г. ц. к.	Г. ц. к.	Г. ц. к.	Г. п. у.	Г. ц. к.	Г. ц. к.	Г. ц. к.
Тип структуры	Mg (A3)	Cu (A1)	Cu (A1)	Cu (A1)	Mg (A3)	Cu (A1)	Cu (A1)	Cu (A1)
Параметры решетки, нм: *a*	0,27054	0,38038	0,38895	0,40362	0,27342	0,38387	0,39224	0,40786
c	0,42825	—	—	—	0,43194	—	—	—
c/a	0,15820	—	—	—	0,15799	—	—	—
Межатомное расстояние, нм	0,26518 0,27073	0,26916 —	0,27526 —	0,2889 —	0,26769 0,37395	0,27160 —	0,27762 —	0,2884
Электронная конфигурация свободных атомов	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} s^1$
Электроотрицательность	2,0	2,1	2,1	1,9	2,1	2,1	2,2	2,3
Химическая валентность	III, IV, VI, VIII	III	II, IV	I—III	IV, VI, VIII	III, IV	II, IV	I, III
Ионный радиус, нм	0,062	0,065	0,064	0,113	0,065	0,065	0,064	0,137
Первый потенциал ионизации, В	7,364	7,46	8,33	7,574	8,7	9	9,0	9,22
Плотность при 20 °С, 10^{-3} кг/м³: эксперимент	12,45	12,41	12,02	10,49	22,61	22,65	21,45	19,32
расчет [142]	12,366	12,419	12,01	—	22,59	22,572	21,473	—
Нормальные окислительные потенциалы (н. в. э.) при 25 °С	+0,45	+0,8	+0,987	+2— +0,7994	+0,85	+1,15	+1,2	+1,41 +1,50 +1,68

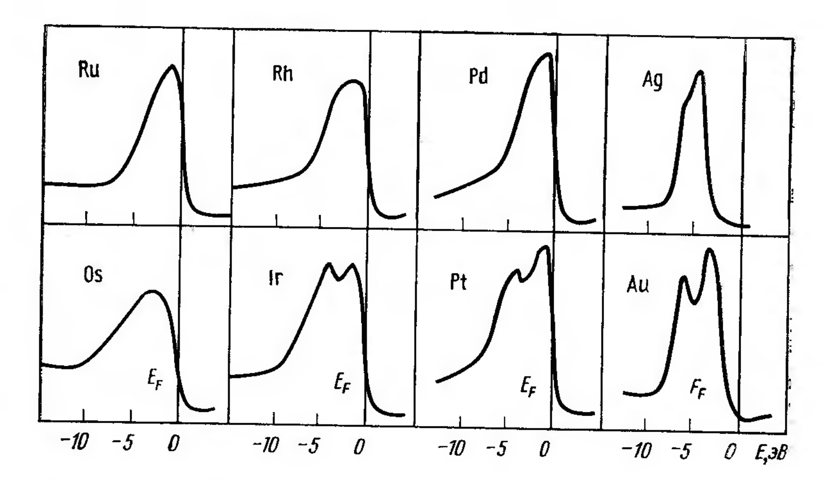


Рис. 4.2. Плотность состояний благородных металлов, полученная при измеренин рентгеновской фотоэмнссни [143]

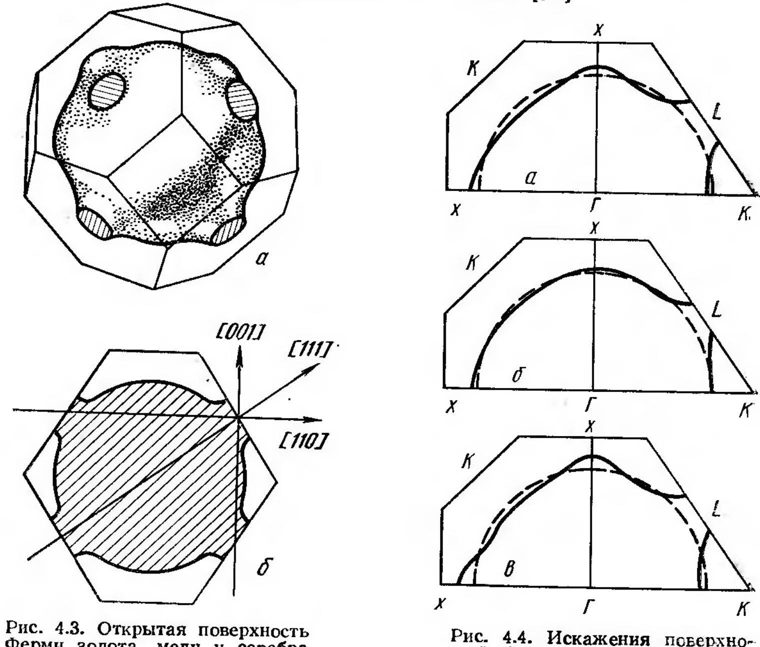


Рис. 4.3. Открытая поверхность Ферми золота, меди и серебра (*а*), сеченне плоскостью (110) (*б*)

Рис. 4.4. Искажения поверхностей Фермн меди (*а*), серебра (*б*) и золота (*в*) [143]

тронов, поэтому следует ожидать, что раднус перешейка в серебре будет меньше, чем в меди и золоте, как это действительно имеет место (рис. 4.4).

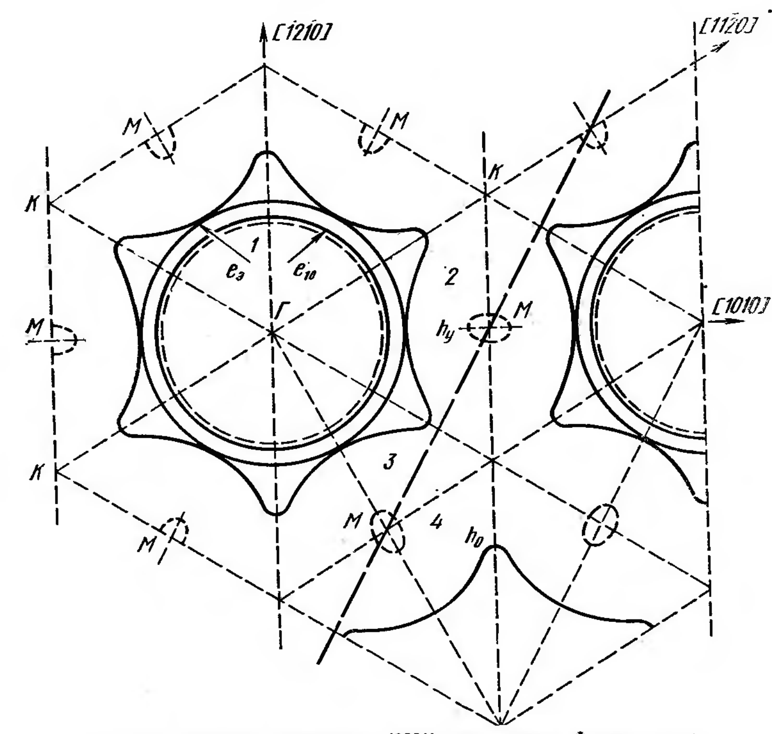


Рис. 4.5. Сечение плоскостью (0001) поверхности Ферми осмия:

1 — электроииая поверхность; *2* — дырочный эллнпсоид (*M*); *3* — открытое орбитальное направленне (h_y); *4* — открытаи дырочная поверхность (h_0)

На основании исследования гальваномагнитных свойств монокристаллов осмия было сделано заключение, что электронная поверхность Фермн осмия является открытой и представляет собой сетку гофрированных цилиндров с гексагональной симметрией. Исследования эффекта де Гааза — ван Альфена подтверднли открытую поверхность Ферми осмия. На рис. 4.5 приведено центральное поперечное сечение плоскостью (0001) модели поверхности Фермн осмня на основе расчета энергетических полос и экспериментальных данных исследования эффекта де Гааза — ван Альфена [9, 143].

Поверхиость Ферми рутення состоит из шести листов, сечения которых плоскостями симметрии зоны Бриллюэна показана на рис. 4.6. Объемная модель поверхности Ферми была построена в работе [144]. Из приведенных сечений видно, что имеются три замкнутые дырочные поверхности эллипсоидальной формы, центрированных в точках *L*, *U* и Г (лист $Г_1$) зоны Бриллюэна, и две замкнутые электронные поверхности с центром Г ($Г_2$ и $Г_3$). Кроме замкнутых поверхностей имеется открытая миогосвязная дырочная поверхность, представляющая собой совокупность дырочных плоскостей, центрированных в точке *M* и соединениых друг с другом «шейками» *L* и *K*. Дырочные эллипсоиды, центрироваиные в точке *L*, лежат внутри шеек и касаются их поверхности в направлении *LA* зоны Бриллюэна. Число дырок внутри замк-

нутых дырочных листов L, U, Γ и дырок, ограниченных открытой многосвязной поверхностью в пределах одной зоны Бриллюэна, равно числу электронов внутри замкнутых электронных листов Γ_2 и Γ_3. Результаты измерения гальваномагнитных свойств хорошо согласуются с предложенной моделью поверхности Ферми рутения. На основании эффекта де Гааза — ван Альфена предложена модель электронной поверхности Ферми закрытого типа родия (рис. 4.7). Теоретический расчет поверхности Ферми родия хорошо совпадает с экспериментальными данными. Теоретический расчет электронной структуры иридия, исследования эффекта де Гааза — ван Альфена и гальваномагнитных свойств на монокристаллах иридия показали, что иридий аналогично родию является некомпенсированным металлом, имеет замкнутую поверхность Ферми, состоящую из двух дырочных и двух электронных листов, причем разность объемов этих листов соответствует одному электрону на атом.

Теоретические расчеты и результаты измерения гальваномагнитных свойств и эффекта де Гааза — ван Альфена показали, что палладий и платина являются компенсированными металлами, поверхность Ферми которых состоит из двух дырочных и электронных листов. При этом электронная поверхность Ферми палладия закрыта аналогично поверхности родия (рис. 4.8) и иридия. Дырочная поверхность Ферми палладия открытая и имеет вид пространственной сетки дырочных цилиндров, направленных параллельно осям 4 порядка (рис. 4.8). Узкая дырочная полоса обеспечивает высокую плотность состояний палладия на уровне Ферми. Малое число носителей, связанных с замкнутой электронной поверхностью, и малая их скорость объясняют низкое значение электропроводности палладия. На основании исследования оптических свойств палладия [145] было подтверждено предположение, ранее высказанное в ряде работ, что структура энергетических полос палладия близка к структуре полос меди.

Электронная структура платины аналогична электронной структуре палладия. Модель поверхности Ферми и параметры Ферми платины

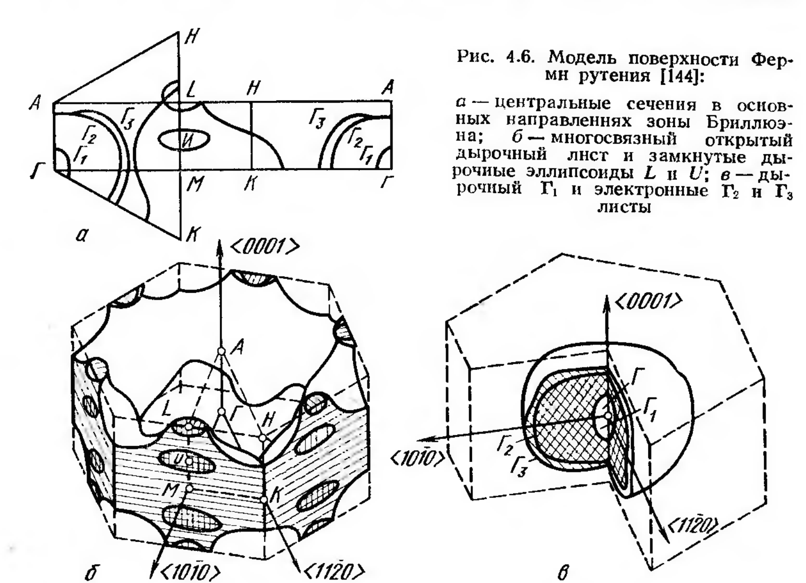


Рис. 4.6. Модель поверхности Ферми рутения [144]:

а — центральные сечения в основных направлениях зоны Бриллюэна; *б* — многосвязный открытый дырочный лист и замкнутые дырочные эллипсоиды L и U; *в* — дырочный Γ_1 и электронные Γ_2 и Γ_3 листы

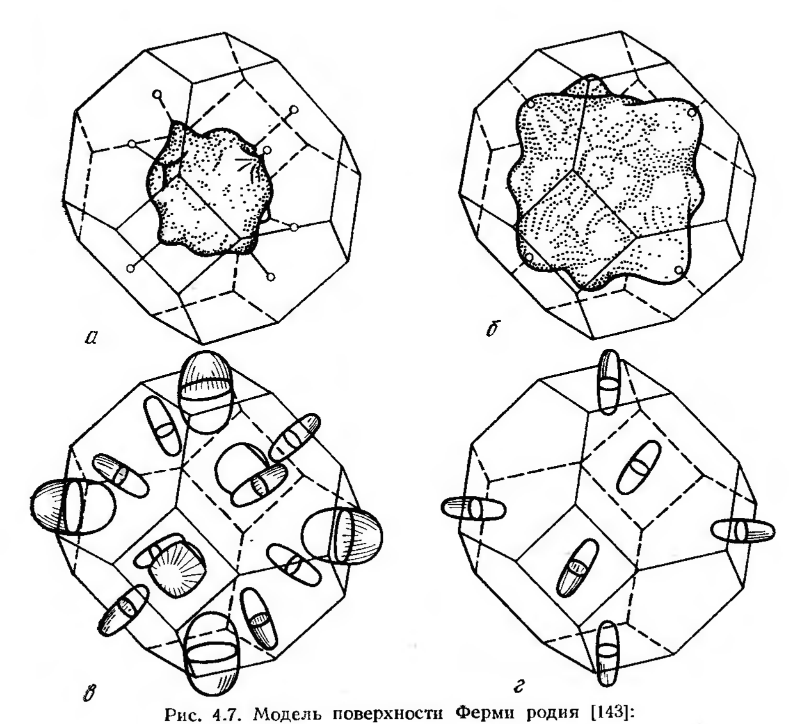


Рис. 4.7. Модель поверхности Ферми родия [143]:

а и *б* — электронные поверхности: *в* и *г* — дырочные карманы

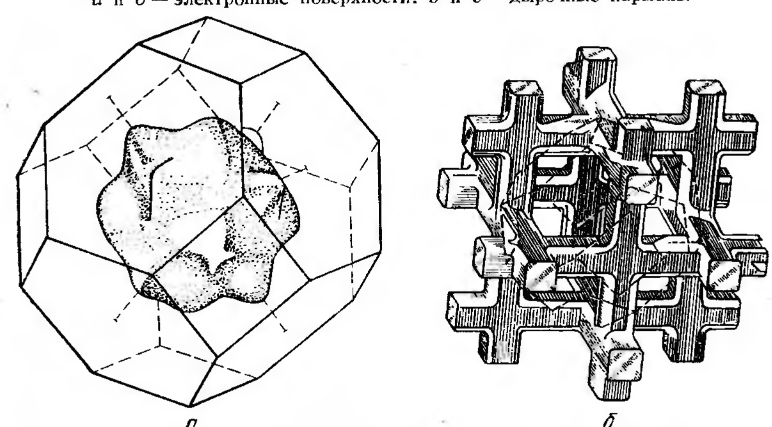


Рис. 4.8. Модель поверхности Ферми палладия [9, 143, 145]:

а — электронная поверхность; *б* — дырочная поверхность

приводятся на основании теоретических расчетов, исследования эффекта де Гааза — ван Альфена, изучения гальванических и оптических свойств [143].

ТАБЛИЦА 4.2

ИЗОТОПЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изотоп	Распространенность, %	Спин, $h/2\pi$; четность, (+) (−)	Тип распада	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ	
					частиц	γ-лучей
1	2	3	4	5	6	7
^{94}Ru	—	—	Е.з.	~57 мин	—	—
^{95}Ru	—	—	Е.з., β+	1,65 ч	1,2	0,0145; 0,340; 0,640; 1,110
^{96}Ru	5,7	—	—	—	—	—
^{97}Ru	—	—	Е.з.	2,44 сут	—	См. схему распада на рис. 4.9
^{98}Ru	2,2	—	—	—	—	—
^{99}Ru	12,8	5/2+	—	—	—	—
^{100}Ru	12,7	—	—	—	—	—
^{101}Ru	17,0	5/2+	—	—	—	—
^{102}Ru	31,3	—	—	—	—	—
^{103}Ru	—	—	β−	39,8 сут	0,128 (28%), 0,202 (70%), 0,374 (1 %), 0,695 (1 %)	0,498 + другие (слаб.)
^{104}Ru	18,3	—	—	—	—	—
^{105}Ru	—	—	β−	4,5 ч	1,150	См. схему распада на рис. 4.9
^{106}Ru	—	—	β−	1,0 год	0,0392	—
^{107}Ru	—	—	β−	4 мин	~4	—
^{108}Ru	—	—	—	~4 мин	—	—
^{96}Rh	—	—	—	11 мин	—	—
^{97}Rh	—	—	—	31 мин	—	—
^{98}Rh	—	—	β+	8,7 мин	2,5	0,65
^{99}Rh	—	—	β+	4,7 ч	0,74	0,335; 0,615; 0,89; 1,26; 1,41
^{100}Rh	—	—	Е.з. (95 %)	20,8 ч (5%)	0,15 (0,06 %), 2,62 (45 %), 0,54 (3,6 %), 1,26 (13 %), 2,07 (39 %)	См. схему распада на рис. 4.9
^{101}Rh	—	—	Е.з.	4,7 сут	—	0,300; 0,148
^{101}Rh	—	—	—	~5 лет	—	0,125; 0,190
^{102}Rh	—	—	β−, β+	210 сут	1,0 [β−]; 1,1 [β+]	0,125; 0,200; 0,475; 0,685; 0,72; 0,79; 1,08
^{103m}Rh	—	—	И.п.	57 мин	—	0,040
^{103}Rh	100	1/2−	—	—	—	—
^{104m}Rh	—	—	И.п. (~100 %); β−(0,14 %)	4,3 мин	0,3; 0,48	0,052; (0,556; 0,745; 0,78; 0,93; 1,34; 1,53)
^{104}Rh	—	—	β−	44 с	2,44 (98 %)	0,556; 1,24
	—	—	—	—	1,88 (1,85 %)	—
	—	—	—	—	0,64 (0,11 %)	—
^{105m}Rh	—	—	И.п.	45 с	—	0,130
^{105}Rh	—	—	β−	36,5 ч	0,56 (35 %); 0,247 (65 %)	См. схему распада на рис. 4.9
^{106}Rh	—	—	β−	30 с	3,53 (68 %); 3,1 (11 %); 2,44 (12 %); 2,0 (3 %), другие (6 %)	То же
^{107}Rh	—	—	β−	24 мин	1,5	0,315; 0,400; 0,580; 0,680
^{109}Rh	—	—	β−	<1 ч	—	—
^{98}Pd	—	—	—	17 мин	—	0,132
^{99}Pd	—	—	β+	22 мин	22,0	0,14; 0,275; 0,42; 0,67
^{100}Pd	—	—	Е.з.	4,0 сут	—	0,09; 1,8
^{101}Pd	—	—	Е.з.(90 %); β+(10 %)	8,5 сут	0,58	0,288; 0,59; 0,72; 1,19; 1,28
^{102}Pd	0,8	—	—	—	—	—
^{103}Pd	—	—	Е.з.	17,0 сут	—	См. схему распада на рис. 4.9
^{104}Pd	9,3	—	—	—	—	—
^{105m}Pd	—	—	И.п.	~23 с	—	0,20
^{105}Pd	22,6	5/2+	—	—	—	—
^{106}Pd	27,2	—	—	—	—	—
^{107}Pd	—	—	β−	$7\cdot10^{6}$ лет	~0,04	—
^{108}Pd	26,8	—	—	—	—	—
^{109m}Pd	—	—	И.п.	4,8 мин	—	0,173

Продолжение табл. 4.2

Изотоп	Распространенность	Спин, $h/2\pi$; четность, (+) (−)	Тип распада	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ	
					частиц	γ-лучей
1	2	3	4	5	6	7
^{109}Pd	—	—	β−	113,6 ч	0,961	См. схему распада на рис. 4.9
^{110}Pd	13,5	—	—	—	—	—
^{111m}Pd	—	—	И.п. (75 %); β− (25 %)	5,5 ч	—	0,16; 1,77
^{111}Pd	—	—	β−	22 мин	2,13	0,38; 0,56; 0,65; 0,73
^{112}Pd	—	—	β−	21 ч	0,28	0,0185
^{113}Pd	—	—	—	1,5 ч	—	—
^{102}Ag	—	—	—	16 мин	—	—
^{103}Ag	—	—	β+	59 мин	1,3	0,554; 0,764
^{104}Ag	—	—	β+	27 мин	2,70	0,118; 0,556; 0,148; 0,179
^{105}Ag	—	—	Е.з.	40 сут	—	См. схему распада на рис. 4.9
^{106}Ag	—	—	β+; β− (<1 %)	24 мин	1,96 (83 %); 1,45 (17 %) [β+]; 0,36 [β−]	0,512
^{106}Ag	—	—	Е.з.	8,6 сут	—	См. схему распада на рис. 4.9
^{107m}Ag	—	—	И.п	44,3 с	—	0,094
^{107}Ag	51,35	1/2−	—	—	—	—
^{108}Ag	—	1+	β− (98,5 %); Е.з. (1,5 %); β+ (мало)	2,3 мин	1,15 (1 %); 1,77 (99 %)	См. схему распада на рис. 4.9
^{109m}Ag	—	—	И.п.	39,2 с	—	0,0875
^{109}Ag	48,65	1/2−	—	—	—	—
^{110m}Ag	—	—	β−	270 сут	0,087 (58 %); 0,530 (35 %); 2,12 (3 %); 2,86 (3 %)	См. схему распада на рис. 4.9
^{110}Ag	—	—	β−	24,2 с	2,24 (60 %); 2,82 (40 %)	0,66; 0,9 (слаб.)
^{111m}Ag	—	—	—	<5 мин	—	—
^{111}Ag	—	—	β−	7,5 сут	1,04 (91 %); 0,80 (1 %); 0,70 (8 %)	См. схему распада на рис. 4.9
^{112}Ag	—	—	β−	3,20 ч	1,0 (15 %); 2,7 (20 %); 3,5 (40 %); 4,1 (25 %)	Сложная
^{113}Ag	—	—	β−	5,3 ч	20	—
^{114}Ag	—	—	β−	2 мин	Жесткие	—
^{115}Ag	—	—	—	20 мин	~3	—
^{182}Os	—	—	Е.з.	24 ч	—	—
^{183}Os	—	—	Е.з.	12 ч	—	0,3; 1,6
^{184}Os	0,018	—	—	—	—	—
^{185}Os	—	—	Е.з.	97 сут	—	См. схему распада на рис. 4.9
^{186m}Os	—	—	И.п.	$8\cdot10^{10}$ с	—	0,137
^{186}Os	1,59	—	—	35 ч	—	—
^{187}Os	1,64	—	—	—	—	—
^{188}Os	13,3	—	—	—	—	—
^{189}Os	16,1	3/2	—	—	—	—
$^{190m?}$Os	—	—	—	6 ч	—	—
^{190m}Os	—	—	—	10 мин	—	0,186; 0,356; 0,401; 0,56; 0,62; 0,742
^{190}Os	26,4	—	—	—	—	
^{191m}Os	—	3/2	И.п.	14 ч	—	
^{191}Os	—	9/2−	β−	15 сут	0,143	См. схему распада на рис. 4.9
^{192}Os	41,0	—	—	—	—	—
^{193}Os	—	—	β−	30,6 ч	1,10	См. схему распада на рис. 4.9
^{194}Os	—	—	β−	700 сут	—	—
^{187}Ir	—	—	Е.з. (>99 %); β+ (0,2 %):	11,8 ч	2,2	0,135; 0,3; 0,435
^{188}Ir	—	—	Е.з. (>99 %) β+ (0,3 %)	41,5 ч	2,0	0,15; 0,475; 0,625
^{189}Ir	—	—	—	—	—	—
^{190m}Ir	—	—	—	11 сут	—	0,135; 0,245

Продолжение табл. 4.2

Изотоп	Распространенность, %	Спин, $\hbar/2\pi$, четность, (+) (—)	Тип распада	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ: частиц	Энергия излучения, МэВ: γ-лучей
1	2	3	4	5	6	7
^{190}Ir	—	—	β+, Е.з.	3,2 ч	1,7	См. схему распада на рис. 4.9
^{191m}Ir	—	—	Е.з.	11 сут	—	То же
^{191}Ir	—	—	—	4,9 с	—	—
^{192m}Ir	38,5	3/2+	И.п.	—	—	0,057
^{192}Ir	—	—	β− (96,5 %)	1,42 мин	0,673 (50 %)	См. схему распада на рис. 4.9
	—	—	Е.з. (3,5 %)	74,37 сут	0,537 (42 %); 0,257 (7,5 %); 0,10 (<0,5 %)	
^{193m}Ir	—	—	И.п.	$5,7 \cdot 10^{-9}$	—	0,065
^{193}Ir	61,5	3/2+	—	—	—	—
^{194}Ir	—	—	β−	19 ч	0,43 (8%); 0,975 (9,7%); 1,905 (15%); 2,236 (66%)	Сложная от 0,29 до 2,04
^{195}Ir	—	—	β−	2,3 ч	1,2; 2,1	0,42; 0,66; 0,88
^{196}Ir	—	—	β−	9,7 сут	~0,08	0,58; 0,76
^{197}Ir	—	—	β−	7 мин	1,65; 0,6	—
^{198}Ir	—	—	β−	50 с	3,6	0,78
^{187}Pt	—	—	—	2,5 ч	—	—
^{188}Pt	—	—	—	10 сут	—	0,195; 0,275; 0,40
^{189}Pt	—	—	—	10,5 ч	—	0,14; 0,55
^{190}Pt	0,012	—	α	$9,6 \cdot 10^{11}$ лет	3,3	—
^{191}Pt	—	—	Е.з.	3,0 сут	—	0,083; 0,096; 0,173
^{193m}Pt	0,78	—	И.п.	3,4 сут	—	0,135
^{194}Pt	32,8	0	—	—	—	—
^{195m}Pt	—	13/2+	И.п	3,5 сут	—	См. схему распада на рис. 4.9
^{195}Pt	33,7	1/2—	—	—	—	—
^{196}Pt	25,4	0	—	—	—	—
^{197m}Pt	—	—	И.п.	78 мин	—	0,337
^{197}Pt	—	—	β−	18 ч	0,670	См. схему распада на рис. 4.9
^{198}Pt	7,23	—	—	—	—	—
^{199}Pt	—	—	β−	29 мин	~1,2	Сложная от 0,07 до 0,96
Pt	—	—	β−	82 сут	0,5	0,6
^{183}Au	—	—	Е.з., β+; α (0,01 %)	4,3 мин	5,07 [α]	—
^{187}Au	—	—	—	15 мин	—	—
^{188}Au	—	—	—	10 мин	—	—
^{189}Au	—	—	—	42 мин	—	0,135; 0,290
^{191}Au	—	—	—	3 ч	—	0,14; 0,3; 0,39; 0,48; 0,6
^{192}Au	—	—	Е.з., β+	4,8 ч	~1,9	Сложная от 0,13 до 1,6
^{193}Au	—	—	—	3,9 с	—	0,0324; 0,2573; 0,2898
	—	—	Е.з.	17,4 ч	—	Сложная от 0,1 до 0,4
^{194}Au	—	—	Е.з. 97 %; β+ (3 %)	39,5 ч	1,8	0,291; 0,328; 0,466; 1,48; 2,1
^{195m}Au	—	—	И.п.	0,5 мин	—	0,56; 0,259
^{195}Au	—	3/2+	Е.з.	185 сут	—	См. схему распада на рис. 4.9
^{196}Au	—	—	Е.з. или и.п.	14 ч	—	То же
^{196}Au	—	—	Е.з. (88 %); β− (12 %)	5,55 сут	0,27	»
^{197m}Au	—	—	И.п.	7,4 с	—	»
^{197}Au	100	3/2+	—	—	—	—
^{198}Au	—	2	β−	2,69 сут	0,963 (99 %); 0,290 (1 %); 1,37 (0,01)	См. схему распада на рис. 4.9
^{199}Au	—	—	β−	3,15 сут	0,47 (4 %); 0,443 (73 %); 0,291 (23 %)	То же
^{200}Au	—	—	β−	48 мин	2,2	1,13; 0,39
^{201}Au	—	—	β−	26 мин	1,5	0,55
$^{202,204}Au$	—	—	β− или и.п.	25 с	—	—
^{203}Au	—	—	β−	55 с	1,9	0,69

Примечания: *m* — изомерные состояния ядер; и. п. — изомерный период; с. д. — самопроизвольное (спонтанное) деление (см. рис. 4.9); Е. з. — захват орбитальных электронов.

^97Ru e.з. 0,669 0,424 0,315 0,099 0

^100Rh e.з. β+ 3,215 2,914 2,469 2,100 1,358 0,535 0

^105Ru ^105mRh 0,856 0,130 0

^105mRh ^105Rh 0,130 0 β− ^105Ag e.з. 0,7881 0,4989 0,4526 0,3449 0,3194 0,0640 0

^106Rh β− ^106Ag e.з. β+ 2,42 1,77 1,55 1,13 0,511 0

^108Ag e.з. β e.д. β− 1,03 0,43 0 0,62 0

^103Pd e.з 0,538 0,362 0,298 0,093 0,040 0

^109Pd β− 0,087 0 ^109Cd ^109mAg

^111Ag β− ^111In e.з. ^111m2Cd ^111m1Cd 0,419 0,393 0,340 0,247 0

^110mAg ^110Ag β− e.з. ^110mIn ^110In 0,119 0 β+ e.з. 2,93 2,48 2,22 1,54 1,42 0,656 0

Рис. 4.9. Схемы распада изотопов благородных металлов

^185Os e.з. 0,88 0,65 0

^191Os β− 0,171 0,129 0

^198mIr β+ ^198Ir 1,67 1,05 0,54 0,19 0

^193Os β− ^193mIr ^193Ir 0,065 0

^192Ir e.з. β− 1,064 0,691 0,407 0,206 0 1,357 1,201 0,920 0,784 0,613 0,316 0

^197Pt β− 0,268 0,077 0

^196Au e.з. β− 0,686 0,354 0,332 0 0,426 0

^195mPt ^195Au e.з. 0,255 0,130 0,099 0

^197mAu ^197m2Hg e.з. ^197m1Hg ^197Hg 0,409 0,279 0,268 0,077 0 0,297 0,133 0

^198Au β− 1,09 0,411 0

^199Au β− ^199m2Hg ^199m1Hg 0,527 0,209 0,159 0

4.3. Ядерные свойства

Ядерная физика — основа ядерной энергетики, производства и техники применения радиоизотопов, радиоактивационных процессов и т. д. В данном разделе справочника приведены данные по свойствам атомных ядер благородных металлов, известным изотопам и их сечениям поглощения нейтронов, что очень важно при выборе различных конструкционных материалов для реакторов. Кроме того, изотопы ряда металлов, в том числе и платиновых, могут быть нежелательными примесями, так как часто они являются конечным продуктом распада тяжелых ядер элементов.

Изотопы благородных металлов приведены в табл. 4.2 по данным [146—147].

На рис. 4.9 схематически показан распад ядер для некоторых сложных случаев.

Сечения взаимодействия тепловых нейтронов с благородными металлами приведены в табл. 4.3 по данным [147]. Сечения поглощения (σ_a) приведены для скорости нейтрона 2200 м/с. В качестве сечений рассеяния приведены величины S и σ_b.

ТАБЛИЦА 4.3

СЕЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

Изотоп (%, $T_{1/2}$)	σ_a, барн, при 2200 м/с	S, барн	σ_b, барн
Ru	2,46±0,12	—	6,6±0,5
^{96}Ru (5,7)	10±4*Мб	—	—
^{102}Ru (31,3)	1,2±0,3*	—	—
^{104}Ru (18,3)	0,7±0,2*	—	—
^{103}Ru (100)	150±7	4,5±0,5 (+)	5,6±1,0
Pd	8,0±1,5*	5,0±0,3 (+)	4,8±0,3
^{102}Pd (0,8)	4,8±1,5*	—	—
^{108}Pd (26,7)	12±3*	—	—
^{110}Pd (13,5)	0,3±0,1*	—	—
Ag	62±2	4,6±0,3 (+)	6,5±0,5
^{107}Ag (51,35)	30±2	8,7±0,5 (+)	10±2
^{109}Ag (48,65)	84±7	2,3±0,2 (+)	6±1
Os	14,7±0,7	—	15±2
^{184}Os (0,018)	200*	—	—
^{190}Os (26,4)	8±3*	—	—
^{192}Os (41,0)	1,6±0,4*	—	—
^{193}Os (31ч)	60±20*	—	—
Ir	430±20	—	—
^{191}Ir (38,5)	960±250*	—	—
^{193}Ir (61,5)	130±30*	—	—
Pt	8,1±0,4	11,2±0,7 (+)	12±1
^{192}Pt (0,78)	90±40*	—	—
^{196}Pt (25,4)	1,1±0,3*	—	—
^{198}Pt (7,2)	3,9±0,8*	—	—
^{197}Au (100)	98,0±1,0	7,3±0,1 (+)	—
^{198}Au (2,7 сут)	35000±10000*	—	—

* Сечения активации.

4.4. Тепловые свойства

4.4.1. Температуры и теплоты плавления, температуры кипения и теплоты сублимации

Температуры плавления [148—153]

В настоящее время температуры и теплоты плавления золота, серебра и платины определены для металлов, содержащих менее 0,01 % примесей. Для родия, иридия и рутения наиболее достоверные данные [151, 152] относятся к металлам, содержащим 0,03, 0,05 и 0,02 % примесей соответственно. Погрешность определения температуры плавления золота и серебра достаточно мала (несколько десятых градусов), для рутения, родия и иридия указана в табл. 4.4, для палладия, платины около 10 К, а для осмия точных данных нет.

ТАБЛИЦА 4.4

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ, ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ

Металл	$T_{пл}$, К	$Q_{пл}$, кДж/моль	$T_{кип}$, К	$Q_{субл}$, кДж/моль
Ag	1235,08	11,3	2400	284,6
Au	1337,58	12,5	3150	368,4
Ru	2607±10	38,3	4350	647,4
Os	3320	31,8	5300	783,3
Rh	2237±6	27,3±0,85	3900	560,9
Ir	2707±7	41,0	4850	662,1
Pd	1827	16,9	3150	371,9
Pt	2045	22,5	4100	563,4

4.4.2. Теплоемкость

Теплоемкость серебра, золота и платины, как правило, определяют на образцах металлов, содержащих менее 0,01 % примесей. Остальных благородных металлов — на образцах, содержащих несколько сотых процента (до 0,1 %) примесей. В первом приближении при средних и высоких температурах влияние примесей на теплоемкость подчиняется правилу аддитивности. Погрешность измерения теплоемкости ниже 300 К обычно составляет 1—2 %, в диапазоне 300—1000 К — 2—3 %, при более высоких температурах — 5 %, вблизи точки плавления она может достигать 10 %. Температурные зависимости теплоемкости приведены на рис. 4.10 и в табл. 4.5.

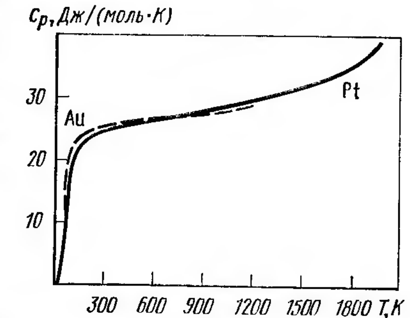


Рис. 4.10. Температурная зависимость теплоемкости c_p платины и золота

В табл. 4.6 приведены данные следующих работ.

До $T=250$ К данные [153]. Для серебра при $T>250$ К данные [148—150, 153, 154]. Для золота

при $T>250$ К данные [153—156 с учетом 148, 149], усредненные методом наименьших квадратов. Для рутения при $T<1000$ К данные [148—153], усредненные методом наименьших квадратов; при $T>1000$ К—[151, 152, 157]. Для родия усредненные данные [148—153]. Для осмия — [148—150, 153]. Для иридия при $T<1600$ К усредненные данные [148, 153], при $T>1600$ К данные [151, 152]. Для палладия в основном данные [158], усредненные с данными [148—150, 153]. Для платины при $T=1200$ К усредненные данные [148—150, 153, 158], при $T>1200$ К данные [159—161].

ТАБЛИЦА 4.5

ТЕПЛОЕМКОСТЬ [C_p, Дж/(моль·К)] БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

T, К	Ag	Au	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
20	1,72	3,21	0,17	—	0,28	0,39	0,97	1,51
40	8,39	11,20	1,88	—	2,74	4,33	5,42	7,45
80	17,9	19,63	10,04	—	11,79	14,4	15,01	17,15
150	23,0	23,49	18,91	—	20,17	21,5	22,15	23,10
250	25,1	24,92	23,80	—	24,05	24,6	25,31	25,76
298	25,4	25,2	24,0	24,8	25,1	25,1	26,0	25,9
400	25,8	25,7	24,5	25,1	26,4	25,8	26,5	26,3
600	27,0	26,6	25,6	25,9	28,2	27,1	27,2	27,0
800	28,4	27,6	26,8	26,7	29,9	27,9	28,1	28,1
1000	30,1	28,8	28,2	27,4	31,6	28,9	29,5	29,3
1200	32,3	30,2	29,8	28,2	33,4	30,2	31,0	30,6
1400	—	—	32,0	28,9	35,1	31,7	32,6	31,9
1600	—	—	34,5	29,7	36,8	33,4	34,5	33,4
1800	—	—	37,5	30,5	38,5	35,4	36,5	35,6
2000	—	—	41,0	31,2	40,2	37,6	—	39,3
2200	—	—	42,2	—	41,9	40,0	—	—
2400	—	—	48,5	—	—	42,7	—	—
2600	—	—	52,5	—	—	45,5	—	—

4.4.3. Температуропроводность

В твердых телах температуропроводность определяют по формуле:

$$a = \lambda / C_p d.$$

Рис. 4.11. Температурные зависимости коэффициентов температуропроводности a платины, рутения и иридия

Температуропроводность при низких температурах достаточно сильно зависит от содержания примесей и других дефектов металла. Ниже 20 °С прямых измерений практически не проводилось и данные получены расчетом по результатам измерений теплопроводности, теплоемкости и плотности. Обзор методов измерения и результатов выше 300 К можно найти в работах [159, 162]. Температурные зависимости температуропроводности благородных металлов приведены в табл. 4.4, 4.6 и 4.7 и на рис. 4.11.

В табл. 4.7 приведены результаты следующих работ.

Серебро: данные ниже 150 К рассчитаны для образца с $\rho_{4,2K}$ = =0,000621 мкОм·см; погрешность 4 % при средних температурах и 7 % ниже 100 К и выше 1000 К [162]. *Золото*: данные ниже 80 К рассчитаны для образцов с $\rho_{4,2K}$=0,0055 мкОм·см; погрешность 5 % при средних температурах и 7 % ниже 80 К и выше 1200 К. *Рутений*: для поликристалла ниже 80 К данные рассчитаны для образца с $\rho_{4,2K}$ = =0,0158 мкОм·см, погрешность 12 % [163]; от 200 до 600 К приведены усредненные данные [157] и [163]; в работе [157] отношение $\rho_{293K}/\rho_{4,2K}=r=600$; в работе [163] для поликристалла $r=388$, для монокристалла $r=94$ ($\perp c$), $r=76{,}5$ ($\parallel c$); от 200 до 600 К погрешность составляет примерно 5 %, от 800 до 2400 К — 4 % [157, 159]. *Родий*: ниже 100 К данные для образца с $\rho_{4,2K}$=0,0084 мкОм·см, погрешность 12 % [162], от 100 до 600 К усредненные данные [162, 163] для образца с $r=100$, погрешность около 7 %; выше 800 К данные [159] для образца, содержащего 0,3 % примесей (из них 0,25 % Ir), погрешность 4 % до 2000 К и 6 % при более высоких температурах. *Палладий:* ниже 300 К данные рассчитаны для образца с $\rho_{4,2K}$ =0,0123 мкОм·см, погрешность оценивается в 13 %; от 300 до 700 К погрешность составляет примерно 7 % [162]; от 700 до 1800 К данные относятся к образцу с $r=300$, а погрешность составляет около 4 % [159].

В табл. 4.8 приведены результаты следующих работ.

ТАБЛИЦА 4.6

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ($a\cdot10^4$, м²/с) СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, РУТЕНИЯ, РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ

T, К	Ag	Au	Ru			Rh	Pd
			поликристалл	$\perp c$	$\parallel c$		
20	309	48,3	1010	—	—	1080	52,6
40	12,7	4,63	44,0	—	—	32,7	2,78
80	2,68	1,73	1,8	—	—	1,69	0,476
100	2,27	1,55	1,01	—	—	1,01	0,377
150	1,92	1,40	0,559	—	—	0,646	0,289
200	1,81	1,35	0,450	0,42	0,55	0,562	0,261
250	1,76	1,31	0,417	0,39	0,49	0,522	0,249
273	1,75	1,30	0,410	0,38	0,47	0,510	0,246
300	1,74	1,28	0,403	0,37	0,46	0,499	0,245
400	1,70	1,23	0,389	0,33	0,40	0,465	0,246
600	1,61	1,15	0,356	0,29	0,37	0,402	0,249
800	1,49	1,07	0,319	0,25	0,33	0,345	0,251
1000	1,37	0,99	0,290	0,22	0,29	0,308	0,254
1200	1,24	0,91	0,260	0,198	0,256	0,283	0,255
1400	—	—	0,264	0,187	0,238	0,263	0,252
1600	—	—	0,233	0,174	0,220	0,246	0,242
1800	—	—	0,198	0,156	0,201	0,220	0,235
2000	—	—	0,184	0,140	0,174	0,190	—
2200	—	—	0,176	0,12	0,14	0,156	—
2400	—	—	0,169	0,10	0,10	—	—

ТАБЛИЦА 4.7

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ($a \cdot 10^4$, м²/с) ОСМИЯ, ИРИДИЯ И ПЛАТИНЫ

T, K	Os			Ir	Pt
	поликристалл	⊥ c	∥ c		
20	23,5	—	—	406	29,8
40	9,38	—	—	14,8	1,65
80	1,54	—	—	1,27	0,437
100	0,93	—	—	0,842	0,359
150	0,468	—	—	0,630	0,291
200	0,353	—	—	0,558	0,268
250	0,315	—	—	0,522	0,257
273	0,306	—	—	0,512	0,254
300	0,300	—	—	0,502	0,252
400	0,294	—	—	0,482	0,247
600	0,286	—	—	0,451	0,244
800	0,277	—	—	0,420	0,244
1000	0,269	0,237	0,346	0,380	0,248
1200	0,261	0,230	0,337	0,349	0,260
1400	0,253	0,223	0,327	0,322	0,266
1600	0,245	0,218	0,318	0,300	0,257
1800	—	0,214	0,304	0,280	0,244
2000	—	0,214	0,299	0,266	0,222
2200	—	0,214	0,285	0,251	—
2400	—	0,214	0,268	0,232	—
2600	—	0,201	0,258	0,20	—
2800	—	0,201	0,237	—	—
3000	—	0,187	0,215	—	—

Осмий: для поликристалла приведены расчетные данные [162], ниже 150 К относящиеся к образцу с $\rho_{4,2K}$ =0,0234 мкОм·см, погрешность составляет 8 % от 250 до 500 К и 15 % вне этого диапазона. Для монокристалла приведены данные [164], относящиеся к образцу с r=20, погрешность составляет около 4 % до 2400 К и 6 % при более высоких температурах. *Иридий*: ниже 150 К приведены данные [159], рассчитанные для образца с $\rho_{4,2K}$=0,0191 мкОм·см, до 500 К погрешность составляет 10 %. Выше 800 К приведены данные [159], относящиеся к образцу с r=90; погрешность составляет 4 % до 2200 К и 6 % при более высоких температурах. *Платина*: ниже 200 К приведены данные [167], рассчитанные для образца с $\rho_{4,2K}$=0,0106 мкОм·см, от 300 до 2000 К приведены данные [159], их погрешность 3 % до 1800 К и около 5 % при 2000 К.

4.4.4. Теплопроводность

При низких температурах коэффициент теплопроводности металлов существенно зависит от содержания примесей. Погрешность измерения коэффициента теплопроводности благородных металлов ниже 300 К со-

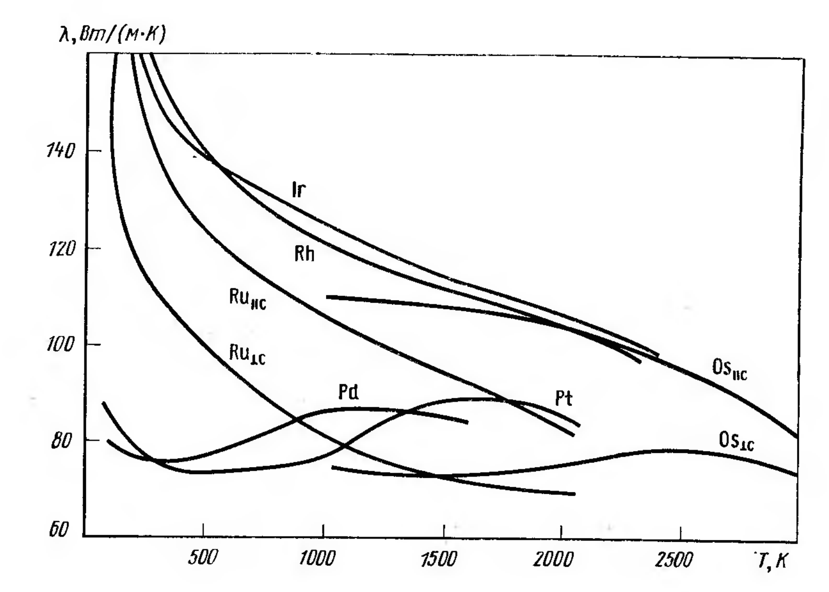


Рис. 4.12. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности λ некоторых благородных металлов

ставляет 3—5 %, в диапазоне 300—1000 К — 4—6 % и при более высоких температурах — 5—8 %. Данные о теплопроводности благородных металлов обобщены в табл. 4.8, 4.9 и на рис. 4.12.

В табл. 4.8 приведены результаты следующих работ.

Серебро: в основном данные [168] для образца чистотой 99,99 %. *Золото*: усредненные данные [150, 168] для образца чистотой около 99,99 %. Палладий: до 500 К усредненные данные [163—165] для образца с r=69, выше 800 К данные [159]. Платина: ниже 300 К данные [163, 170], а также [148—150], выше 300 К результаты работы [159], а также [162, 166]. Для палладия и платины представлены дан-

ТАБЛИЦА 4.8

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ [λ, Вт/(м·К)] СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ [148, 150, 153, 159, 163, 165—168]

T, K	Ag	Au	Pd	Pt	T, K	Ag	Au	Pd	Pt
40	1050	420	—	—	600	411	296	79,0	73,0
100	475	360	76,0	85,6	800	397	284	83,0	74,8
150	445	335	75,5	81,0	1000	383	271	87,0	76,9
200	441	326	75,0	79,0	1200	—	—	88,2	83,2
250	438	320	75,0	76,0	1400	—	—	86,9	88,3
273	435	318	75,1	75,0	1600	—	—	86,0	89,5
300	433	315	75,2	74,1	1800	—	—	—	89,0
400	426	309	75,5	73,2	2000	—	—	—	86,0

ТАБЛИЦА 4.9

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ [λ, Вт/(м·К)] РУТЕНИЯ, РОДИЯ, ИРИДИЯ И ОСМИЯ [163, 159, 164, 167, 170]

T, К	Ru			Os			Rh	Ir
	⊥*c*	∥*c*	поли-кристалл	⊥*c*	∥*c*	поли-кристалл		
100	140	180	150	—	—	—	185	—
150	123	150	132	—	—	96	160	—
200	116	138	125	—	—	93	156	151
250	112	135	121	—	—	91	154	149
273	110	134	119	—	—	88	153	148
300	108	133	117	—	—	87	152	147
400	105	129	115	—	—	86	145	141
600	95	120	105	—	—	85	135	136
800	87	112	96	—	—	—	126	130
1000	81	106	89	75,5	110	—	121	125
1200	77	101	83	75,0	110	—	118	121
1400	74	97	80	74,5	109	—	115	117
1600	73	93	77	74,5	108	—	109	110
1800	71	89	74	75	106	—	106	106
2000	67	83	70	76	105	—	104	103
2200	—	—	—	78	104	—	—	—
2400	—	—	—	79	99	—	—	—
2600	—	—	—	78	96	—	—	—
2800	—	—	—	76,5	90	—	—	—

ные, полученные в основном на высокочистых образцах с содержанием примесей менее 0,01 %.

В табл. 4.9 приведены результаты следующих работ.

Рутений: данные соответствуют сглаженным результатам [163, 157, 159] и относятся к монокристаллу с отношением $r=94$ для направления ⊥*c*, $r=76{,}5$ для ∥*c* и к поликристаллу с $r=388$ (до 500 К), результатам [157—159] для поли- и монокристаллического рутения с $r=600$ при $T>800$ К. Осмий: данные для поликристалла соответствуют обобщенным результатам [150, 163, 159], для монокристалла — результатам [159, 164], образец с $r=20$. *Родий*: до 500 К усредненные данные [163, 169], при более высоких температурах усредненные данные [159—167] (образец с 0,3 % примесей). *Иридий*: до 500 К данные [163, 169] (в [163] для образцов с $r=85{,}7$), выше 800 К усредненные данные [159, 167] (в [159] для образца с $r=90$).

4.4.5. Температурный коэффициент линейного расширения

Обзор методов измерения и сравнения различных результатов проведены в [170]. Погрешность представленных данных составляет примерно 5—10 %. Результаты получены на образцах серебра, золота, палладия, платины и родия спектральной чистоты, образцы остальных металлов содержали около 0,2 % примесей (табл. 4.10).

ТАБЛИЦА 4.10

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ($\alpha\cdot10^6$, $К^{-1}$) БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

T, К	Ag	Au	Ru		Os		Rh	Ir	Pd	Pt
			⊥*c*	∥*c*	⊥*c*	∥*c*				
40	4,78	5,98							7,95	
100	14,7	11,5	—	—	—	—	4,99	4,11	9,85	6,77
150	16,7	12,6	4,6	5,6	—	—	6,69	5,56	10,84	8,04
200	17,8	13,3	4,8	7,0			7,57	6,09	11,62	8,55
280	18,7	13,9	5,6	8,0	3,97	5,54	8,36	6,37	11,75	8,94
300	18,9	14,0	5,8	8,7	4,16	6,17	8,50	6,45	12,48	8,99
400	19,5	14,5	5,94	9,09	4,76	7,01	8,93	6,55	13,90	9,24
600	21,0	15,5	6,45	9,92	5,68	8,18	9,84	6,95	15,30	9,70
800	23,1	16,5	7,15	10,83	—	—	10,80	7,50	16,70	10,20
1000	25,6	17,7	7,95	11,81	—	—	11,85	8,20	—	10,76
1200	28,1	19,1	8,80	12,87	—	—	—	8,60	—	11,4
1400	—	—	9,72	14,01	—	—	—	9,1	—	12,3
1600	—	—	10,73	15,24	—	—	—	9,6	—	13,3
1800	—	—	11,83	16,60	—	—	—	10,4	—	14,2
2000	—	—	13,02	18,15	—	—	—	11,2	—	15,1
2200	—	—	14,29	19,95	—	—	—	12,0	—	—
2400	—	—	15,72	—	—	—	—	13,5	—	—

4.5. Электрические свойства

4.5.1. Удельное электросопротивление

В металлах при низких температурах (примерно 10—20 К) удельное электросопротивление во многом определяется степенью совершенства кристаллов, в том числе и содержанием примесей, и часто величина удельного электросопротивления при 4,2 К или отношение электросопротивлений $\rho_{293К}/\rho_{4,2К}=r$ служит критерием содержания примесей в металлах. При температурах выше 300 К электросопротивление определяется в основном характером механизмов рассеяния электронов.

Погрешность определения удельного электросопротивления составляет при низких и средних температурах обычно 1—2 %, но при приближении к температуре плавления может достигать 5 %.

Для большинства благородных металлов (за исключением осмия, рутения и иридия) исследования электросопротивления выполнены на чистых и спектрально чистых металлах. Результаты исследований электросопротивления обобщены в табл. 4.11 и 4.12, а также на рис. 4.13 и 4.14.

В табл. 4.11 приведены результаты следующих работ.

Серебро, золото: данные [174, 175]. *Палладий*: до 500 К данные, усредненные по результатам работ [177] и [183], выше 500 К — [183]. *Платина*: ниже 300 К данные [185], значение при 300 К усреднено по данным [160, 174, 159], выше 300 К данные, усредненные по работам [159, 160, 174, 177, 184]. *Родий*: ниже 500 К данные [177] для образцов с $r\approx200$, при более высоких температурах результаты [178, 182].

В табл. 4.12 приведены результаты по следующим работам:

ТАБЛИЦА 4.11

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ($\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м) СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ [160—175, 178, 182—185]

T, K	Ag	Au	Pd	Pt	Rh
50	0,115	—	0,25	0,736	—
81	0,304	0,4904	2,013	2,090	—
100	0,418	—	2,634	2,795	0,91
150	0,728	—	4,811	4,869	—
195	1,03	1,4392	—	6,729	—
200	1,04	—	6,887	6,884	2,95
250	1,328	1,95	8,881	8,861	3,95
273	1,465	2,062	9,765	9,765	4,15
300	1,622	2,45	10,804	10,81	5,01
400	2,31	3,10	14,46	14,60	7,10
600	3,58	4,85	21,09	21,85	11,50
800	4,87	6,75	26,89	28,70	16,0
1000	6,27	8,85	31,92	35,10	20,8
1200	—	11,35	36,21	40,89	26,0
1400	—	—	40,4	46,69	31,1
1600	—	—	45,0	51,80	36,9
1800	—	—	—	56,52	42,0
2000	—	—	—	—	48,0

Иридий: до 500 К данные [177] для образца с $r=86$, при более высоких температурах усредненные данные [182] и [160]. *Рутений*:

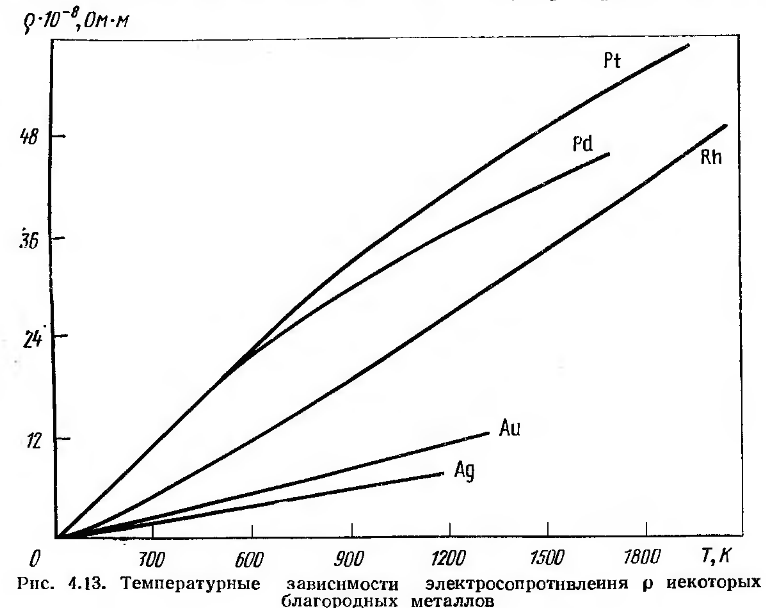


Рис. 4.13. Температурные зависимости электросопротивления ρ некоторых благородных металлов

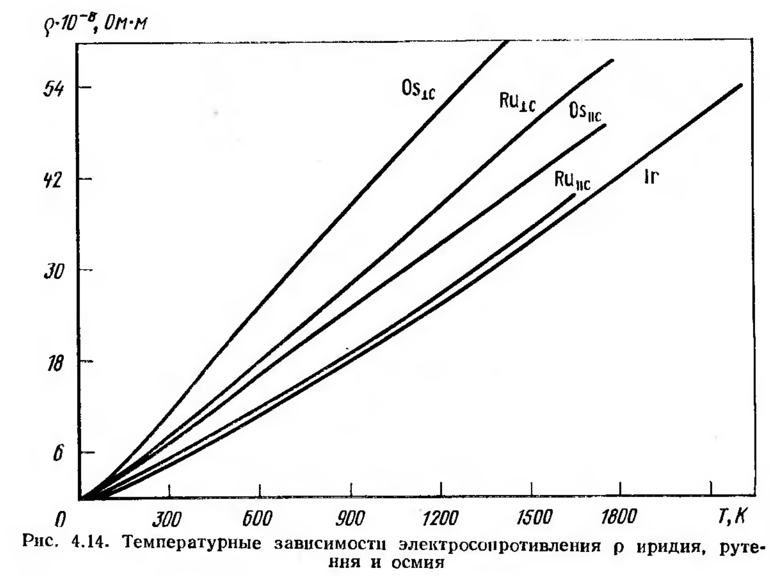


Рис. 4.14. Температурные зависимости электросопротивления ρ иридия, рутения и осмия

ниже 300 К усредненные данные [176, 177, 180, 181], выше 300 К данные [179] для образцов с $r=600$. Осмий: выше 300 К данные [159] для

ТАБЛИЦА 4.12

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ($\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м) ИРИДИЯ, РУТЕНИЯ И ОСМИЯ [177, 179—182, 159]

T, K	Иридий	Рутений			Осмий		
		∥c	⊥c	поликристалл	⊥c	∥c	поликристалл
50	—	0,20	0,25	0,23	—	—	—
100	1,16	1,08	1,55	1,36	—	—	1,95
150	—	2,30	3,20	2,80	—	—	—
200	3,25	3,55	4,80	4,30	—	—	5,49
250	—	4,70	6,65	5,95	—	—	—
273	4,77	5,26	7,43	6,69	9,35	5,75	8,14
300	5,33	5,92	8,35	7,55	12,0	7,8	10,59
400	7,39	8,05	11,70	10,3	17,3	11,4	15,3
600	11,2	12,20	18,20	16,2	25,3	17,2	22,6
800	15,2	16,8	24,8	22,1	34,3	22,1	30,2
1000	20,1	21,7	31,6	28,3	42,8	27,0	37,5
1200	25,1	26,9	38,7	37,6	51,6	32,2	45,1
1400	31,0	32,6	45,8	41,2	59,3	37,8	52,1
1600	37,0	38,5	52,1	47,6	65,8	43,9	58,5
1800	42,7	—	—	—	—	—	—
2000	48,3	—	—	—	—	—	—
2200	54,4	—	—	—	—	—	—
2400	60,2	—	—	—	—	—	—

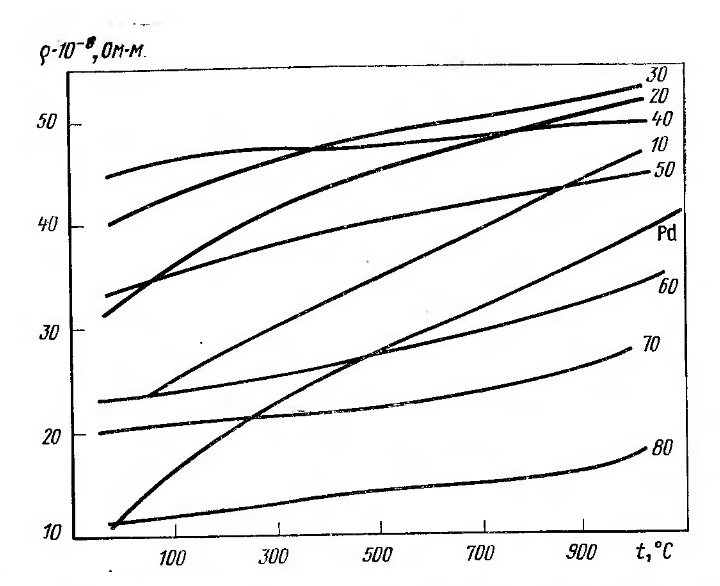


Рис. 4.15. Температурные зависимости электросопротивления ρ сплавов системы Pd—Ag. Цифры у кривых — содержание серебра в сплаве, %

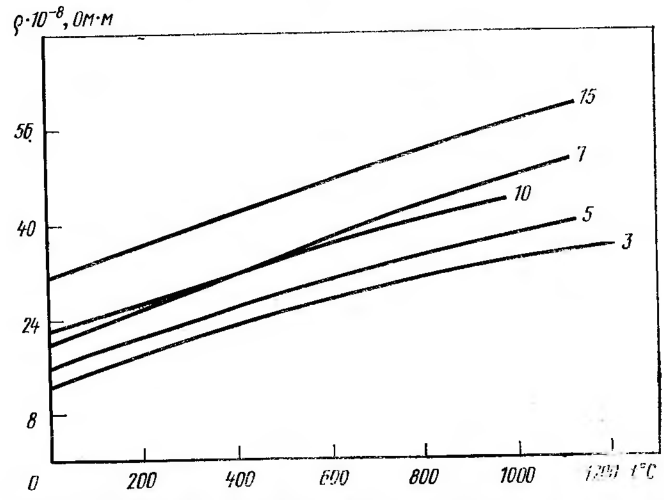


Рис. 4.16. Температурные зависимости электросопротивления ρ сплавов системы Pd—Rh. Цифры у кривых — содержание родия в сплаве, %

образцов с $r=20$, при 273 К усредненные данные [181] и полученные в лаборатории Н. В. Волкенштейна ($\rho_{\perp}=9{,}346\cdot10^{-8}$ Ом·м, $\rho_{\parallel}=5{,}532\times\times10^{-8}$ Ом·м для образцов с $r\approx1000$).

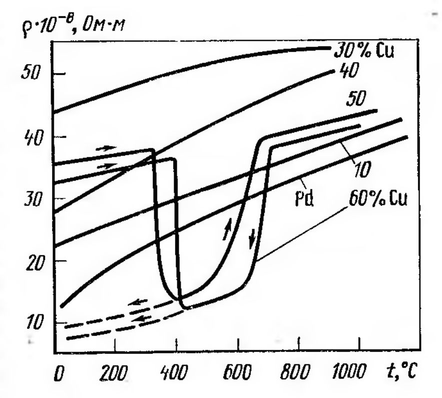


Рис. 4.17. Температурные зависимости электросопротивления ρ сплавов системы Pd—Cu

На рис. 4.15—4.17 представлены температурные зависимости электросопротивления сплавов благородных металлов. Данные получены Л. И. Чупиной, В. Е. Зиновьевым, В. П. Поляковой, Е. М. Савицким. Образцы выплавлялись из компонентов спектральной чистоты. Погрешность измерения абсолютных значений удельного электросопротивления не превышает 2 %. Электросопротивление сплавов системы Pd — Cu вблизи эквиатомного состава (50 и 60 % Cu) зависит от механической предыстории.

4.5.2. Удельная электрическая проводимость

Значения удельной электрической проводимости поликристаллических образцов представлены в табл. 4.13.

ТАБЛИЦА 4.13

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ($\sigma\cdot10^{-8}$ См/м) ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

T, К	Ag	Au	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
50	8,695	—	4,34	—	—	—	1,053	1,358
100	2,392	1,538	0,735	0,512	1,11	0,862	0,380	0,358
150	1,37	—	0,357	—	0,50	—	0,239	0,205
200	0,91	0,689	0,236	0,182	0,339	0,308	0,145	0,145
273	0,689	0,485	0,149	0,122	0,241	0,209	0,1024	0,1024
300	0,616	0,444	0,132	0,094	0,199	0,188	0,0926	0,0925
400	0,432	0,322	0,097	0,065	0,141	0,135	0,0692	0,0685
600	0,279	0,206	0,062	0,044	0,086	0,089	0,0474	0,0458
800	0,205	0,148	0,045	0,033	0,062	0,065	0,0372	0,0348
1000	0,159	0,113	0,035	0,027	0,048	0,049	0,0313	0,0285
1200	0,142	0,088	0,027	0,022	0,038	0,040	0,0276	0,0245
1400	—	0,077	0,024	0,019	0,032	0,032	0,0248	0,0214
1600	—	—	0,021	0,017	0,027	0,027	0,022	0,0193
1800	—	—	—	—	0,024	0,023	—	0,0177
2000	—	—	—	—	0,021	0,022	—	0,0169
2200	—	—	—	—	—	0,018	—	—

4.6. Термоэлектрические эффекты в благородных металлах

4.6.1. Термоэлектрические эффекты и формулы связи термоэлектрических коэффициентов

Термоэлектрические эффекты обусловлены существованием взаимосвязи между тепловыми и электрическими процессами и тесно связаны с явлениями рассеяния в проводниках. Исследование этих эффектов позволяет получить информацию об электронной и фононной системах, их взаимодействии с нерегулярностями кристаллической решетки, а также служит одним из методов изучения зонной структуры твердых тел. Основными являются термоэлектрические эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона [186].

Эффект Зеебека [187] заключается в том, что в замкнутой электрической цепи, состоящей из двух различных металлов A и B, контакты которых имеют различные температуры T_1 и T_2, возникает термоэлектрическая движущая сила (т. э. д. с.) ΔE. Возникающая в цепи т.э.д.с. зависит только от природы проводников A и B и от разности температур $\Delta T = T_1 - T_2$ и не зависит от формы образца при условии, что размеры образца превышают длину свободного пробега электрона. Величина $S_{AB} = S_A - S_B = \Delta E/\Delta T$ (В·К$^{-1}$) рассматривается как т. э. д. с. металла A относительно металла B; S_A и S_B — абсолютные т. э. д. с. металлов A и B.

Эффект Пельтье [187] состоит в том, что в месте контакта замкнутой электрической цепи, состоящей из двух металлов A и B, при прохождении электрического тока (I) поглощается или выделяется тепло, которое меняет знак при смене направления тока. Отношение плотности потока тепла Q, выделяемого в единицу времени, к величине I определяет коэффициент Пельтье: $\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B = Q/I$ (В), где Π_A и Π_B — коэффициенты Пельтье металлов A и B.

Эффект Томсона [187] — выделение или поглощение теплоты в проводнике с электрическим током, в котором существует перепад температур. Выделяемое при этом тепло — тепло Томсона — характеризуется коэффициентом Томсона $\sigma = Q/\Delta T I$ (В·К$^{-1}$).

В отличие от эффектов Зеебека и Пельтье, которые наблюдаются только между двумя различными металлами (или между двумя частями одного и того же металла, если они находятся в различных состояниях), эффект Томсона наблюдается непосредственно в однородном проводнике.

Между абсолютной т. э. д. с., коэффициентом Пельтье и коэффициентом Томсона существует связь, которая является прямым следствием соотношений Онзагера [188], а именно:

$$\sigma = T dS/dT; \quad \Pi = TS.$$

Отсюда видно, что, измеряя одну из величин (S, σ и Π), две другие можно получить путем расчета.

Почти все работы по термоэлектрическим эффектам посвящены исследованию т. э. д. с. как наиболее простой для измерения и понимания физических причин, обусловливающих ее поведение. Поэтому основное внимание будет уделено этой характеристике.

4.6.2. Методы измерения термоэлектродвижущей силы

Дифференциальный метод [186]. Задается градиент температур ΔT и измеряется $\Delta\mathcal{E}$ ($E = \Delta\mathcal{E}/\Delta T$). Градиент температур выбирается таким образом, чтобы $\mathcal{E}$ в этой области температур менялась незначительно, а величина $\Delta\mathcal{E}$ была достаточно большой для измерений.

Интегральный метод [186]. Один из концов образца поддерживается при постоянной температуре T_0, а температура другого конца изменяется. Измеряется возникающая т. э. д. с. $S(T)$, дифференцируя которую получают $\mathcal{E}(T)$. Недостатком интегрального метода является его неприменимость в областях температур, где существуют фазовые переходы.

В области низких температур, когда ΔS становится малой величиной и возникают трудности с созданием требуемого градиента температур, т. э. д. с. получают из измерений термоэлектрического отношения G [186]. Преимущество этого метода заключается в том, что в области низких температур тепловые измерения осуществить довольно просто и их точность велика, что достигается использованием высокочувствительных германиевых или угольных температур. Для измерения G не требуется знания градиента температур и в отличие от т. э. д. с. G остается постоянной величиной при стремлении температур к нулю. Т. э. д. с. в этом случае рассчитывается по следующей формуле:

$$S = GLT,$$

ТАБЛИЦА 4.14

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АБСОЛЮТНОЙ т. э. д. с. СВИНЦА (S) [189] (ОПРЕДЕЛЕНА ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЭФФЕКТА ТОМСОНА)

T, К	S, 10^{-6} В·К$^{-1}$	T, К	S, 10^{-6} В·К$^{-1}$	T, К	S, 10^{-6} В·К$^{-1}$
0,000	0,000	22,000	—0,760	110,000	—0,606
7,180	0,000	23,000	—0,748	120,000	—0,631
7,180	—0,200	24,000	—0,735	130,000	—0,656
7,500	—0,220	25,000	—0,721	140,000	—0,682
8,000	—0,256	26,000	—0,707	150,000	—0,708
8,500	—0,298	27,000	—0,694	160,000	—0,734
9,000	—0,343	28,000	—0,681	170,000	—0,760
9,500	—0,388	29,000	—0,669	180,000	—0,785
10,000	—0,433	30,000	—0,657	190,000	—0,810
10,500	—0,476	32,000	—0,636	200,000	—0,834
11,000	—0,517	34,000	—0,617	210,000	—0,858
11,500	—0,556	36,000	—0,601	220,000	—0,882
12,000	—0,593	38,000	—0,587	230,000	—0,904
12,500	—0,627	40,000	—0,575	240,000	—0,927
13,000	—0,657	42,000	—0,564	250,000	—0,948
13,500	—0,684	44,000	—0,555	260,000	—0,969
14,000	—0,707	46,000	—0,548	270,000	—0,989
14,500	—0,728	48,000	—0,542	280,000	—1,009
15,000	—0,745	50,000	—0,537	290,000	—1,028
15,500	—0,759	55,000	—0,530	300,000	—1,047
16,000	—0,770	60,000	—0,527	310,000	—1,065
17,000	—0,782	70,000	—0,531	320,000	—1,084
18,000	—0,786	80,000	—0,544	330,000	—1,101
19,000	—0,784	90,000	—0,562	340,000	—1,119
20,000	—0,779	100,000	—0,583	350,000	—1,136
21,000	—0,771				

ТАБЛИЦА 4.15

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ т. э. д. с. НЕКОТОРЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Металл	r	Кристаллографическая ориентация	$S \cdot 10^{-8}$, $В \cdot К^{-1}$ при T, К: 0,04	1	1,5	2	4	5	6	Метод измерения	Литература
Ag	3 270	001	—	—	—	+0,4	+2,2	+2,9	+2,6	Дифф.	[193]
	2 785	111	—	—	—	+0,6	+2,8	+3,5	+3,3	»	[193]
	2 530	Поликр.	—	—	—	+0,9	+3,1	+4,0	+4,5	»	[193]
	10 400	»	—	+0,8	—	+1,0	+2,0	—	+4,2	Интегр.	[194]
	8 200	»	—	−1,0	—	−1,4	−1,0	−0,3	—	»	[194]
	333	»	—	−30	—	−35	−37	—	—	»	[194]
Au	1 400	»	—	—	—	0	−70	—	−300	Дифф.	[195]
	1 190	»	—	—	—	0	−30	—	−255	»	[195]
	880	»	—	—	—	+40	0	—	−130	»	[195]
Pt	6 000	»	−110	−60	−50	−40	—	—	—	»	[196]
	5 000	»	−6	−3	−1	0	—	—	—	Интегр.	[196]
	100	»	−13	0	+5	+10	—	—	—	»	[196]
Pd	1 127	»	−10	−8	−7,5	−7	—	—	—	»	[197]
	335	»	−3	+3	+6	+8	—	—	—	»	[197]
	136	»	−0,5	0	+0,25	+0,5	—	—	—	»	[197]
	170	»	−3	+2,5	+5	+7	—	—	—	»	[197]
Ru	3 000	0001	—	—	—	—	+25	—	—	Дифф.	[198]

ТАБЛИЦА 4.16

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ т. э. д. с. $S \cdot 10^{-6}$ $В \cdot К^{-1}$ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

T, К	Au [199, 200]	Ag [199, 200]	Pd [199, 201]	Pt [199, 201]	Ir [202, 203]	Rh [202, 204]	Ru [202]	Os [202]
10	+0,07	+0,34	+0,4	+0,6	−0,08	−0,19	—	—
20	+0,96	+0,85	+1,6	+2,3	−0,11	−0,33	—	—
30	+1,19	+1,17	+2,7	+3,95	−0,03	−0,24	—	—
40	+1,15	+1,19	+3,65	+5,0	+0,04	−0,18	—	—
50	+1,04	+1,15	+4,3	+5,8	+0,13	−0,11	—	—
60	+0,98	+1,06	+4,47	+5,9	+0,28	+0,11	—	—
70	+0,94	+0,96	+4,2	+5,8	+0,44	+0,35	—	—
80	+0,90	+0,89	+3,7	+5,5	+0,57	+0,54	+0,2	−2,2
100	+0,82	+0,73	+2,0	+4,29	+0,73	+0,78	0	−3,2
150	+1,02	+0,82	−1,63	+1,32	+0,77	+0,92	−1,1	−3,8
200	+1,34	+1,05	−4,85	−1,27	+0,64	+0,75	−1,5	−4,0
250	+1,70	+1,30	−8,91	−4,38	+0,46	+0,58	−1,5	−4,0
273	+1,79	+1,38	−9,00	−4,45	+0,35	+0,48	−1,5	−4,0
300	+1,94	+1,51	−9,99	−5,28	+0,32	+0,45	−1,5	−4,0
400	+2,46	+2,08	−13,00	−7,83	+0,20	+0,38	−1,6	−3,8
500	+2,86	+2,82	−16,03	−9,89	0	+0,30	−1,8	−3,7
600	+3,18	+3,72	−19,06	−11,66	−0,6	+0,20	−2,1	−3,8
700	+3,43	+4,72	−22,09	−13,31	−1,1	0	−2,5	−4,0
800	+3,63	+5,77	−25,12	−14,88	−2,0	0	−3,0	−4,3
900	+3,77	+6,85	−28,15	−16,39	−2,1	−0,1	−3,5	−4,9
1000	+3,85	+7,96	−31,18	−17,86	−2,3	−0,20	−4,2	−5,4
1100	+3,88	+9,06	−34,21	−19,29	−2,5	−0,25	−4,7	−5,8
1200	+3,86	+10,15	−37,24	−20,69	−2,8	−0,30	−5,4	−6,6
1300	+3,78	—	−40,27	−22,06	−3,2	−0,40	−6,1	−7,1
1400	—	—	−43,30	−23,41	−3,7	−0,70	−7,0	−7,8
1500	—	—	−46,32	−24,70	−4,6	−1,10	−7,6	−8,3
1600	—	—	−49,36	−26,06	−5,5	−1,70	−8,3	−9,1
1700	—	—	−52,39	−27,35	−7,2	−2,60	−8,9	−9,9

где L — число Лоренца.

Т. э. д. с. также определяют измерением эффекта Томсона путем интегрирования уравнения $\sigma = TdS/dT$.

Вопросы, связанные с техникой измерения т. э. д. с. в твердой фазе, рассмотрены в работах [186 и 190], в жидкой фазе — в обзоре [191].

При измерении т. э. д. с. интегральным и дифференциальным методами за эталон берут т. э. д. с. чистого свинца. Это обусловлено тем, что, во-первых, ниже 7,2 К свинец становится сверхпроводником, т. э. д. с. которого равна нулю, во-вторых, технология получения чистого свинца довольно проста и, в-третьих, т. э. д. с. свинца слабочувствительна к наличию малых добавок примесей [192].

Термоэлектродвижущая сила при различных температурах и степенях деформации приведена в табл. 4.14—4.17.

ТАБЛИЦА 4.17

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ т. э. д. с. СЕРЕБРА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ [193]

Степень деформации	r	$S\cdot10^{-8}$, В·К$^{-1}$ при T, К		
		4	6	8
—	3270	+2,2	+2,6	0
$D1$	2500	+1,9	+4,0	+4,8
$D2$	1600	+1,6	+4,2	+6,5
$D3$	980	+1,6	+4,0	+7,2
$D4$	625	+1,6	+4,0	+7,2

Примечание. $D1$—$D4$ — обозначение степени деформации, обеспечивающей соответствующее остаточное электросопротивление.

4.7. Эмиссионные и вторичноэмиссионные свойства

Основные методы определения работы выхода электронов

Согласно современным представлениям работа выхода электрона состоит из двух частей: внутренней, зависящей только от объемных свойств материала, и внешней, зависящей от внутренней структуры материала и состояния его поверхности. Несмотря на исключительную чувствительность работы выхода электронов к состоянию поверхности, определяющим является электронная структура твердого тела. Электронная структура обусловливает особенности строения приповерхностных слоев атомов, которые и осуществляют эмиссию электронов.

Таким образом, работа выхода может быть определена из комплекса многочисленных физико-химических свойств. На основании теоретических методов (ТМ) работа выхода определялась в зависимости от атомного номера, атомного объема, коэффициента сжимаемости, энергии кристаллической решетки, первого ионизационного потенциала атома и плотности упаковки атомов, поверхностного натяжения, электроотрицательности, потенциала нулевого заряда и атомного радиуса, перенапряжения водорода, энергии активации высокотемпературного окисления металлов, а также поверхностного напряжения и др.

Экспериментальные методы определения работы выхода отличаются в основном способами энергетического возбуждения электрона. Фактические величины работы выхода электронов, получаемые при использовании различных методик, значительно отличаются друг от друга, поэтому выбор величины иногда затруднителен. Многие авторы оценивают достоверность экспериментальных значений их близостью к теоретическим значениям.

Термоэлектронный метод (ТЭ) основан на явлении испускания электронов с поверхности материала при нагревании. Плотность потока электронов зависит от величины работы выхода и температуры нагрева. Основные параметры связаны уравнением Ричардсона—Дэшмана: $j=i/S=(1-r)A_0T^2\exp(-e\varphi/kT)$, где j — плотность тока термоэмиссии; i — полный ток катода; S — площадь катода; коэффициент $A_0=120{,}4$ А/(см$^2\cdot$с^2); $(1-r)$ — средний коэффициент проницаемости барьера на границе твердое тело—вакуум; r — средний коэффициент отражения электронов от этого барьера; φ — истинная работа выхода.

Для вычисления работы выхода применяют метод «полного тока» и метод «прямых Ричардсона». Особенности обоих методов расчета и физико-химия термоэмиссионных материалов достаточно полно изложены в работе [205].

Рентгеновский метод (РЭ) заключается в том, что эмиттированные с катода электроны при достижении анода дают спектр тормозного излучения. Работу выхода электрона для исследуемого катода определяют путем сравнения с эталонным катодом с известной φ. Материал анода остается неизменным. Получаемые во время эксперимента изохроматы чувствительны к разности уровней Ферми [206].

Калориметрический метод (КМ) позволяет определять работу выхода электрона по величине энергии, уносимой эмиттирующими электронами при нагреве катода. Уравнения для расчета приводятся в работе [207].

Эффузионный метод (ЭФ) считается наиболее надежным для определения работы выхода электрона. В нем используется температурная зависимость равновесного давления электронного газа над эмиттером. Равновесие между эмиссией и конденсацией термоэлектронов наступает при наличии над поверхностью эмиттера электронного газа определенной плотности. Термодинамическое рассмотрение системы эмиттер — равновесный электронный газ дает возможность получить уравнение Ричардсона—Дэшмана.

По методу поверхностной ионизации (ПИ) работу выхода электрона измеряют в процессе термически равновесной десорбции атомов или молекул с поверхности твердого тела в виде положительных или отрицательных ионов. При положительной поверхностной ионизации происходит тепловая десорбция атомов металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), адсорбированных на поверхности тугоплавких металлов в виде положительных ионов.

Фотоэлектронный метод (ФЭ) основан на определении красной границы фотоэффекта при облучении эмиттера светом.

Метод контактной разности потенциалов (КРП) позволяет определить работу выхода электронов на основании изучения разности потенциалов между катодом и анодом с известной работой выхода.

Автоэлектронный метод (АЭ) основан на определении величины тока, возникающего при воздействии сильного ускоряющего электрического поля у поверхности катода.

Работа выхода электронов поликристаллов

Изучению величины работы выхода электронов в поликристаллах благородных металлов посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ. Ниже приводятся усредненные рекомендуемые значения работы выхода электронов, эВ [207, 139]: Au 4,3, 4,25; Ir 4,7, 5,4; Ag 4,3, 4,31; Rh 4,75, 4,8; Pt 5,32, 5,39; Ru 4,6; Pd 4,8, 4,99; Os 4,7, 4,8.

Работа выхода электронов монокристаллов

Металлам в монокристаллическом состоянии присуща анизотропия свойств. Работа выхода электронов — наиболее чувствительная к анизотропии характеристика. Изучение анизотропии работы выхода электронов наиболее широко распространилось в последние 25—30 лет, когда появились новые методы высокотемпературной вакуумной плавки, позволившие получать тугоплавкие материалы в монокристаллическом состоянии. Величина анизотропии работы выхода для некоторых металлов может достигать значительной величины (25—30 %) [208]. Явление анизотропии работы выхода электронов имеет большое значение для практических целей при использовании монокристаллов в электронных приборах и термоэмиссионных преобразователях энергии (табл. 4.18).

ТАБЛИЦА 4.18

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ [205, 207, 209]

Индекс грани	Работа выхода φ, эВ	Метод определения	Примечание
Золото			
{100}	4,02	ФЭ	Напыленные пленки
{111}	4,12	ФЭ	
Серебро			
{100}	4,3	ФЭ	Напыленные пленки
{100}	4,62±0,03	КРП	Средняя φ. КРП относительно W
{100}	4,79	КРП	КРП относительно Ba
{100}	4,81±0,01	ФЭ	Напыленные пленки
{111}	3,98	ФЭ	
{111}	4,75±0,01	ФЭ	
Платина			
{111}	4,54	ТМ	—
{111}	4,77±0,1	ПИ	ПИ атомов Na
{111}	4,82±0,05	ПИ	ПИ атомов K
{111}	5,79	ТЭ	—
{210}	5,1	ТЭ	В парах Cs
ε-фаза [Mo — 65 % (ат.) Rh]			
{0001}	4,87	ТЭ	—
{10$\bar{1}$2}	4,46	ТЭ	
{11$\bar{2}$4}	4,30	ТЭ	
Иридий			
{100}	5,2	ТМ	—
{100}	5,37±0,05	ТЭ	Эффективная φ
{100}	5,50±0,05	ТЭ	Метод прямой Ричардсона
{110}	4,84	ТМ	—
{111}	5,56	ТМ	—
{111}	5,74±0,06	ТЭ	Метод прямой Ричардсона
{111}	5,79±0,03	ПИ	—
{111}	5,80±0,03	ТЭ	Метод прямой Ричардсона
Рутений			
{0001}	5,40	ТЭ	Метод прямой Ричардсона
{10$\bar{1}$0}	5,14	ТЭ	
{11$\bar{2}$4}	4,52	ТЭ	

Индекс грани	Работа выхода φ, эВ	Метод определения	Примечание
Осмий			
{0001}	5,59	ТМ	—
{10$\bar{1}$0}	5,34	ТМ	—

Работа выхода электронов сплавов и соединений

Изменение эмиссионных свойств сплавов зависит от типа диаграмм состояния и состава сплава.

В настоящее время изучение эмиссионных свойств сплавов еще не достигло по объему и степени обобщения результатов уровня изучения эмиссионных свойств чистых металлов. Учитывая перспективность исследований свойств сплавов, приведены имеющиеся сведения по изучению эмиссионных свойств сплавов и соединений с благородными металлами (табл. 4.19, рис. 4.18—4.20).

Вторичноэмиссионные свойства

Испускание электронов твердым телом при облучении его поверхности потоком электронов называется вторичной электронной эмиссией. Основная характеристика вторичноэмиссионных свойств вещества — зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии электронов первичного пучка $\sigma=f(E_p)$. Он определяется соотношением тока вторичных электронов к току первичных: $\sigma=i_2/i_1$. Коэффициент вторичной электронной эмиссии является суммарной величиной ко-

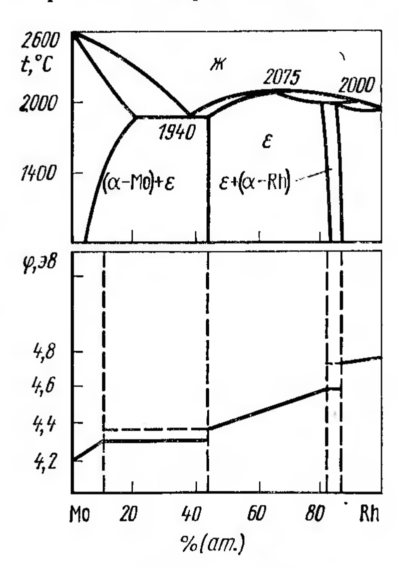


Рис. 4.18. Диаграмма состояния системы Mo—Rh и работа выхода электронов при $T=1700$ K

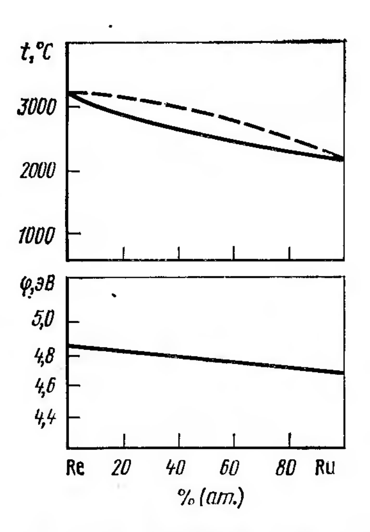


Рис. 4.19. Диаграмма состояния системы Re—Ru и работа выхода электронов при $T=1700$ K

эффициентов упругого отражения (r), неупругого отражения (η) и истинно вторичной эмиссии (δ). Зависимость коэффициентов эмиссии от энергии первичных электронов: $\sigma(E_p)$, $\eta(E_p)$, $\delta(E_p)$, $r(E_p)$.

Вторичноэмиссионные свойства благородных металлов изучены крайне мало. Имеющиеся литературные данные [205] приводятся в табл. 4.20, 4.21.

Рис. 4.20. Работа выхода электронов сплавов системы Ta—Ru

ТАБЛИЦА 4.19

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Состав сплава, % (ат.)	Работа выхода φ, эВ	Температура, К	Метод определения
Pd—2Ba	2,50	1300	ТЭ
Rh—2Ba	2,2	1300	ТЭ
Os—0,5La	$2{,}61 \pm 6 \cdot 10^{-5}\,T$	—	ТЭ
Os—2Th	3,08	1600	ТЭ
Ir—0,5La	$2{,}63 + 4 \cdot 10^{-5}\,T$	—	ТЭ
Ir—8,12La	2,57	1100—1500	ТЭ
Ir—11,95Ce	2,57	—	ТЭ
Ir—11,88Pr	2,55	—	ТЭ
Ir—10,4Nd	2,60	—	ТЭ
Ir—7,5Sm	2,54	—	ТЭ
Ir—2Th	$3{,}84 + 4 \cdot 10^{-5}\,T$	—	ТЭ
Pt—24,9C	4,6	1600	ТЭ
Pt—1,8Ba	3,5	—	АЭ
Pt—2Ba	2,2	1300	ТЭ
Pt—Ca	3,0	—	ТЭ
Pt—Sr	2,3	—	ТЭ
Pt—Ba	2,2	—	ТЭ
Pt—0,5La	$3{,}98 + 2 \cdot 10^{-5}\,T$	—	ТЭ
Pt—2Th	$3{,}9 + 6 \cdot 10^{-5}\,T$	—	ТЭ
Au—2Ba	2,2	1100	ТЭ
Au—Pt[*1]	5,36→5,45	—	ФЭ
Au—Pt[*2]	5,42→5,58	—	ФЭ
Au—Pt[*3]	5,36→5,75	—	ФЭ
$AuBa_5$	3,18±0,11	—	ФЭ
$AuBa_5$	3,19±0,05	—	КРП
Au_2Ba	4,0	—	АЭ
Au_5Ba	3,3	—	АЭ

[*1] Изменение состава сплава в виде пленки от 11 до 95 % (ат.) Au. Au испаряется на Pt.
[*2] Изменение состава сплава в виде пленки от 15 до 88 % (ат.) Pt. Одновременно испаряются Pt и Au.
[*3] Изменение состава сплава в виде пленки от 12 до 93 % (ат.) Pt. Pt испаряется на Au.



ТАБЛИЦА 4.20

АНИЗОТРОПИЯ ВТОРИЧНОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИРИДИЯ И ε-ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Mo—Rh

Металл или соединение	Параметры	Плоскости монокристалла				Поликристалл
		(100)	(110)	(111)		
Ir	σ_{max} E_{pm}, эВ η_{max} E^{II}_{pm}, эВ	2,11 650 0,67 1200	1,95 650 0,49 1050	1,85 650 0,45 1300		1,80 800 — —
		(0001)	$(10\bar{1}0)$	$(11\bar{2}0)$	$(11\bar{2}4)$	
ε-фаза (65 % Rh)	σ_{max} E_{pm}, эВ	1,65 660	1,68 560	— —	1,75 520	1,6 400



ТАБЛИЦА 4.21

ВТОРИЧНОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл или соединение	σ_{max}	E_{pm}, эВ	$U^{I}_{кр}$, В
σ-фаза (Nb+37Ir)	1,60	550	—
ε-фаза (Mo+49Rh)	1,54	400	115
Mo+68Rh	1,60	400	105
Mo+80Rh	1,66	400	95
Rh	1,7	600	—

ТАБЛИЦА 4.22

КОЭФФИЦИЕНТ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ СПЛАВОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛАНТАНОМ, БАРИЕМ И ТОРИЕМ

Химический состав сплава, % (ат.)	Фазовый состав сплава	σ_{max}	
		основной фазы	сплава
Pt+0,5La	$Pt+Pt_5La$	1,80	1,73
Ir+0,5La	$Ir+Ir_2La$	1,80	2,47
Os+0,5La	$Os+Os_2La$	1,80	2,20
Pt+2Th	$Pt+Pt_2Th$	1,80	1,57
Ir+2Th	$Ir+Ir_5Th$	1,80	2,00
Os+2Th	$Os+Os_2Th$	1,80	2,07
Pt+2Ba	$Pt+Pt_5Ba$	1,80	3,60
Pd+2Ba	$Pd+Pd_5Ba$	1,70	2,60
Rh+2Ba	$Rh+Rh_2Ba$	1,70	2,40

Легирование платиновых металлов химически активными элементами значительно повышает максимальный коэффициент вторичноэлектронной эмиссии, что можно объяснить присутствием окислов активных элементов, образующихся при плавке. Результаты, полученные Дюбуа Б. Ч. и др. на благородных металлах с добавками лантана, тория и бария, приводятся в табл. 4.22.

4.8. Оптические свойства

Оптические свойства изотропного металла описываются показателем преломления n и показателем поглощения k, которые определяют фазу и поглощение плоской световой волны, распространяющейся внутри металла:

$$\vec{E}(t, x) = \vec{E}_0 \exp\left\{-i\omega\left[t - \frac{x}{c}(n + ik)\right]\right\},$$

где $\vec{E}$ — электрическое поле световой волны на глубине x от поверхности; ω, c — циклическая частота и скорость световой волны соответственно; $N=n+ik$ — комплексный показатель преломления.

Одноосные кристаллы характеризуются двумя показателями преломления $n_\perp$, $n_\parallel$ и двумя показателями поглощения $k_\perp$, $k_\parallel$ соответственно для направлений $\vec{E}\perp\vec{c}$ и $\vec{E}\parallel\vec{c}$ ($\vec{c}$ — кристаллографическая ось). Наибольшую точность в определении n и k дают поляриметрические методики, в которых измеряют отношение амплитуд и разность фаз отраженного света s- и p-поляризации [210].

Отражательная способность R при нормальном падении света на металл связана с комплексным показателем преломления N соотношением

$$R = \left|\frac{N-1}{N+1}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

и может быть рассчитана из значений n и k или измерена непосредственно из отношения интенсивностей падающей волны к отраженной [211].

Доля падающего излучения, необратимо поглощаемого металлом, называется поглощательной способностью A. Для непрозрачных объектов справедливо уравнение $(A+R)=1$. Тело, способное поглощать все падающее иа него излучение, называется абсолютно черным. По определению для абсолютно черного тела прн любой температуре T и всех длинах волн λ $A(\lambda, T)=1$.

Излучательная способность определяется отношением плотности потока теплового излучения тела при данной температуре $W(T)$ к плотности потока теплового излучения абсолютно черного тела при той же температуре $W_0(T)$ и согласно закону Кирхгофа равна поглощательной способности этого тела: $\varepsilon = W(T)/W_0(T) = A$.

Различают интегральную излучательную способность ε (тепловой поток испускается во всем интервале длин волн от $\lambda=0$ до $\lambda=\infty$) и спектральную излучательную способность $\varepsilon(\lambda)$ [тепловой поток испускается в узком интервале длин волн от λ до $(\lambda+d\lambda)$]. Если излучение происходит по нормали к поверхности тела, излучательную способность называют нормальной $\varepsilon_н$. Как и поглощательная способность A, она может быть рассчитана из значений оптических постоянных по формуле $\varepsilon_н = 4n/[(n+1)^2+k^2]$ или измерена экспериментально [212]. Данные о полусферической излучательной способности, представляющей интерес для практики, можно найти в работе [212].

ТАБЛИЦА 4.23

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ И ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

λ, мкм	n	k	R, %	Литература, примечание
			Ag	
0,247	1,27	1,33	26,6	[213], пленка
0,300	1,56	1,01	17,6	
0,350	0,119	1,23	82,7	
0,400	0,082	2,03	93,8	
0,500	0,103	3,05	96,2	
1,0	0,25	6,81	97,9	[214], пленка толщиной $d=0{,}7\div1{,}1$ мкм; **поляриметрический метод**
2,0	0,68	13,6	98,6	
3,0	1,38	20,3	98,7	
4,0	2,34	26,9	98,7	
5,0	3,52	33,2	98,7	
6,0	4,87	39,4	98,7	
7,0	6,31	45,3	98,8	
8,0	7,86	50,9	98,8	
9,0	9,36	56,0	98,8	
10,0	10,8	60,7	98,9	
11,0	12,0	64,8	98,9	
12,0	12,8	67,8	98,9	
			Au	
0,246	1,33	1,63	34,2	[215], пленка толщиной $d=0{,}0185\div0{,}05$ мкм
0,300	1,53	1,89	38,6	
0,350	1,50	1,87	38,4	
0,410	1,46	1,96	41,0	
0,490	1,04	1,83	44,6	
0,60	0,21	3,27	93,1	
0,70	0,13	4,10	97,1	
0,81	0,16	5,08	97,6	
1,0	0,224	6,71	98,1	[216], пленка толщиной $d=0{,}5\div1{,}0$ мкм; поляриметрический метод
2,0	0,546	13,9	98,9	
3,0	1,17	21,0	98,9	
4,0	2,04	27,9	99,0	
5,0	3,27	35,2	99,0	
6,0	4,70	41,7	98,9	
8,0	7,82	54,6	99,0	
10,0	11,5	67,5	99,0	
12,0	15,4	80,5	99,1	
			Ru	
0,265	0,95	3,06	71,1	[221], монокристалл электрополированный; поляриметрический метод, ($\vec{E}\perp\vec{c}$)
0,302	0,92	3,32	75,0	
0,404	1,84	4,27	72,0	
0,500	2,54	4,53	69,3	
0,600	3,25	5,14	70,8	

λ, мкм	n	k	R, %	Литература, примечание
0,700	4,18	4,92	67,2	
0,800	4,41	4,41	63,8	
0,900	4,32	4,03	61,2	
1,0	4,30	3,90	60,3	
1,5	1,88	6,50	85,2	
2,0	2,00	9,81	92,4	
2,5	1,90	14,3	96,4	
3,0	3,07	17,4	96,1	
4,0	6,58	20,8	94,6	
5,0	8,60	23,3	94,6	
7,0	12,6	30,2	95,4	
10,0	17,6	38,0	96,1	
14,0	22,7	50,0	97,0	
			Os	
0,248	1,70	3,63	66,8	[222], монокристалл электрополированный; поляриметрический метод, $(\vec{E} \perp \vec{c})$
0,265	1,92	3,91	67,7	
0,280	2,31	4,02	65,9	
0,302	2,96	3,87	61,4	
0,365	3,09	4,10	63,1	
0,400	3,54	4,42	64,7	
0,500	5,62	3,96	62,2	
0,600	5,59	2,10	53,2	
0,700	4,32	1,58	43,9	
0,800	3,31	1,76	38,9	
0,900	2,47	2,44	45,1	
1,00	1,89	3,32	61,0	
			Rh	
0,265	0,60	2,22	67,9	[219], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод
0,302	0,73	2,42	67,0	
0,365	0,82	3,17	75,4	
0,400	1,15	3,55	73,3	
0,500	1,52	4,03	73,1	
0,600	1,72	4,56	75,6	
0,700	1,76	5,30	80,3	
0,800	2,04	5,91	81,5	
0,900	2,29	6,39	82,3	
1,0	2,51	6,80	82,9	
1,5	3,20	9,05	87,1	
2,0	3,50	11,9	91,3	
2,5	3,40	14,5	94,1	
3,0	3,79	17,3	95,3	
4,0	5,03	20,1	95,4	
5,0	6,02	24,0	96,2	
7,0	8,40	31,3	96,9	

λ, мкм	n	k	R, %	Литература, примечание
10,0	12,8	42,8	97,5	
14,0	17,8	56,4	98,0	
18,0	21,7	64,0	98,1	
			Ir	
0,302	1,42	2,81	58,7	[220], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод
0,404	1,60	3,48	66,1	
0,500	1,95	4,10	69,4	
0,600	2,42	4,60	70,5	
0,700	2,65	5,00	72,3	
0,800	2,90	5,40	73,9	
0,900	3,00	5,90	76,4	
1,00	3,18	6,28	77,6	
1,5	3,70	8,84	85,2	
2,0	3,84	11,2	89,7	
2,5	4,51	13,9	91,9	
3,0	5,28	16,4	93,2	
3,5	6,00	18,2	93,7	
4,0	6,50	21,0	94,8	
5,0	7,77	25,2	95,6	
7,0	10,1	32,5	96,6	
8,0	11,1	35,5	96,9	
10,0	12,3	42,0	97,5	
12,0	14,5	48,9	97,8	
15,0	18,6	59,0	98,1	
			Pd	
1,0	2,8	6,2	—	[217], поликристалл электрополированный; поляриметрический метод; сняты с графиков
2,0	8,7	14,0	—	
3,0	4,5	14,1	—	
4,0	4,0	15,8	—	
5,0	6,5	19,0	—	
6,0	8,3	22,7	—	
7,0	10,0	24,7	—	
8,0	11,5	27,0	—	
9,0	13,2	29,5	—	
			Pt	
0,265	0,94	1,96	50,6	[218], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод
0,302	1,18	2,23	51,5	
0,404	1,44	2,98	61,2	
0,500	1,76	3,59	65,6	
0,600	2,03	4,10	68,8	
0,700	2,34	4,62	71,2	
0,800	2,64	5,12	73,2	
0,900	2,97	5,55	74,5	
1,00	3,06	6,06	76,9	
1,50	4,20	7,73	80,6	

λ, мкм	n	k	R, %	Литература, примечание
2,0	4,74	8,87	83,0	
3,0	4,73	12,3	89,7	
4,0	5,60	16,0	92,5	
5,0	7,57	20,2	93,7	
7,0	9,75	24,9	94,7	
Au—51 % (ат.) Cu				
0,265	1,14	1,68	38,4	[223], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод
0,302	1,33	1,71	36,3	
0,400	1,26	2,05	45,9	
0,500	1,20	2,38	54,3	
0,600	0,65	2,95	77,2	
0,700	0,63	3,93	86,1	
0,800	0,72	4,70	88,5	
0,900	0,79	5,37	90,1	
1,00	0,84	5,91	91,2	
Pd—50 % (ат.) In				
0,248	1,26	1,57	33,4	[224], монокристалл электрополированный, 8° от (100); поляриметрический метод
0,280	1,37	1,50	30,3	
0,302	1,46	1,55	30,9	
0,400	1,46	1,96	41,0	
0,500	1,55	2,02	41,4	
0,600	0,89	2,00	53,0	
0,700	0,53	2,83	79,6	
0,800	0,29	3,51	91,7	
0,900	0,22	4,03	95,0	
1,0	0,37	5,10	94,7	
1,5	1,43	9,83	94,4	
2,0	1,95	13,1	95,7	
3,0	4,10	18,5	95,5	
4,0	4,70	22,7	96,6	
5,0	5,90	26,8	96,9	
7,0	9,80	34,8	97,1	
8,0	12,4	39,0	97,2	
10,0	15,2	50,1	97,8	
14,0	33,8	81,7	98,3	
Rh — 48 % (ат.) Fe				
0,302	0,92	2,33	59,6	[225], поликристалл механически полированный; поляриметрический метод
0,400	1,22	2,96	64,4	
0,500	1,60	3,42	65,3	
0,600	2,00	4,09	68,9	
0,800	2,62	5,02	72,6	
1,0	3,20	5,64	74,1	
1,5	4,50	6,90	76,9	
2,5	6,40	9,16	81,5	

λ, мкм	n	k	R, %	Литература, примечание
5,0	10,3	12,8	85,9	
8,0	13,6	15,8	88,3	
10,0	15,7	17,2	89,1	
15,0	17,4	18,9	90,0	
15,0	19,9	21,7	91,2	
17,0	20,8	22,9	91,8	

В металлах в процессах оптического поглощения, отражения и излучения участвует только тонкий поверхностный слой $\simeq 15 \div 100$ нм, поэтому физико-химическое состояние поверхности и ее зеркальность заметно влияют на все оптические характеристики. Ввиду этого в табл. 4.23—4.25 везде указан способ приготовления зеркальной поверхности образцов.

Все оптические характеристики зависят от длины световой волны и температуры. Их спектральные зависимости определяются электронно-



Рис. 4.21. Отражательная способность R поликристаллических механически полированных образцов родия (*1*) и иридия (*2*) при $T = 300$ К [226]

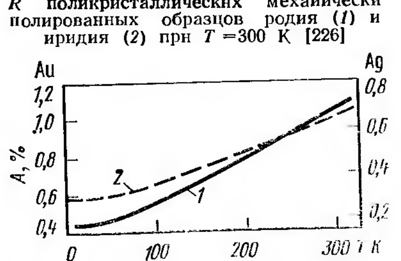


Рис. 4.22. Температурная зависимость поглощательной способности A монокристаллического золота (*1*) и поликристаллического серебра (*2*) при λ=2,6 мкм [227]

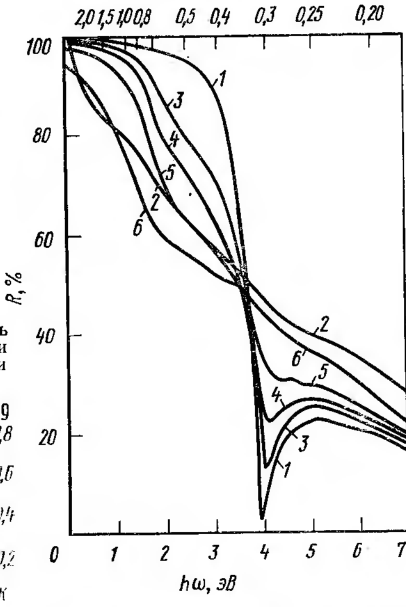


Рис. 4.23. Отражательная способность R Ag, Pd и сплавов Ag—Pd при $T = 293$ К:
1 — Ag; *2* — Pd; *3* — 10 % (ат.) Pd; *4* — 20 % (ат.) Pd; *5* — 30 % (ат.) Pd; *6* — 50 % (ат.) Pd [228]

ТАБЛИЦА 4.24

ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

T, К	ε	*T*, К	ε
Au [229]		Rh [212]	
300—1400	0,02—0,03	900	0,053
Pt [212]		1000	0,059
400	0,029	1100	0,066
600	0,052	1200	0,073
800	0,080	1300	0,079
1000	0,107	1400	0,086
1200	0,129	1600	0,100
1400	0,146	Pd [212]	
1500	0,154	1000	0,089
1600	0,162	1100	0,101
1700	0,168	1200	0,113
1800	0,174	1300	0,126
2000	0,184	1400	0,138
		1500	0,150
		1600	0,162

энергетическим спектром металлов и несут информацию о распределении электронных состояний в зонных спектрах металлов и параметрах электронов проводимости (рис. 4.21—4.23).

Оптические постоянные *n*, *k*, отражательная способность *R*, поглощательная способность *A* и излучательная способность ε — безразмерные величины. Экспериментальная точность определения их абсолютных значений составляет 2—6 % (*n*, *k*), 1—5 % (*R*, *A*) и 2—10 % [ε(λ), ε].

ТАБЛИЦА 4.25

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

λ, мкм	*T*, К	ε (λ)	Литература
Ag			
0,66	1000—2000	0,050	[230], снято с графика
Au			
0,66	1100—2000	0,13—0,15	[230]

λ, мкм	*T*, К	ε (λ)	Литература
0,4	323	0,70	[231], снято с графика
	1273	0,69	
0,5	323	0,60	
	1273	0,57	
0,6	323	0,19	
	1273	0,25	
0,7	323	0,12	
	1273	0,14	
0,8	323	0,10	
	1273	0,12	
Pd			
0,65	1000	0,400	[212]
	1100	0,387	
	1200	0,373	
	1300	0,360	
	1400	0,346	
	1500	0,333	
	1600	0,319	
	1700	0,306	
Pt			
0,66	1200	0,283	[232]
	1400	0,287	
	1500	0,289	
	1600	0,291	
	1700	0,293	
	1800	0,295	
	1900	0,297	
0,4	323	0,54	[231]
	1273	0,57	
	1473	0,58	
	1673	0,60	
0,8	323	0,32	
	1273	0,35	
	1473	0,39	
Rh			
0,66	1350	0,260	[233]
	1450	0,251	
	1550	0,239	
	1650	0,235	
	1750	0,229	
	1850	0,220	

λ, мкм	T, К	ε (λ)	Литература
	1950	0,210	
	2150	0,200	
		Ir	
0,66	1300	0,272	[234]
	1500	0,262	
	1800	0,248	
	2000	0,238	
	2200	0,229	
	2500	0,215	
1,0	300	0,21	[235], рассчитано по *n* и *k*
	1100	0,22	
	1500	0,23	
	2400	0,24	
	3000	0,25	
2,0	300	0,10	
	1100	0,14	
	1500	0,16	
	2400	0,19	
	3000	0,18	
		Ru	
0,655	1200	0,45	[236], снято с графика
	1400	0,36	
	1600	0,33	
	1800	0,32	
	2000	0,31	
	2200	0,31	
	2400	0,32	
		Os	
0,655	1400	0,46	[236]
	1600	0,41	
	1800	0,38	
	2000	0,37	
	2200	0,37	
	2400	0,38	

4.9. Магнитные свойства

Основные понятия

Во внешнем магнитном поле металл приобретает магнитный момент M, пропорциональный этому полю. Коэффициент пропорциональности называется объемной магнитной восприимчивостью (χ_V). Обычно пользуются удельной магнитной восприимчивостью:

$$\chi_m = \chi_V / \rho,$$

где ρ — плотность металла, выраженная в кг/м³ (10^3 г/см³).

Магнитный момент металла в магнитном поле может быть направлен по направлению действия поля и против, в соответствии с этим магнитная восприимчивость имеет разные знаки. Металлы с $\chi_m > 0$ называются парамагнетиками (Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt), с $\chi_m < 0$ — диамагнетиками (Au, Ag).

Факторы, влияющие на величину магнитной восприимчивости

На величину магнитной восприимчивости диамагнитных и парамагнитных металлов, особенно при низких температурах, значительно влияют примеси ферромагнитных металлов, имеющих большой магнитный момент. Ферромагнитные примеси приводят к значительному возрастанию χ_m с понижением температуры.

В монокристаллах или текстурированных образцах г. п. у. металлов, например рутения, осмия, величина магнитной восприимчивости зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей.

Магнитная восприимчивость металла определяется магнитными моментами ионного остова и электронов проводимости. Так как электроны проводимости играют существенную роль в формировании суммарного магнитного момента, магнитная восприимчивость диамагнитных и парамагнитных металлов непосредственно связана с их электронной структурой [237].

С существующими методами измерения магнитной восприимчивости можно ознакомиться в монографии В. И. Чечерникова [238].

В табл. 4.26 приведены значения магнитной восприимчивости благородных металлов, полученные методом Фарадея в постоянных полях напряженностью ~1 Тл.

ТАБЛИЦА 4.26

УДЕЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

T, К	χ_m, 10^{-9} м³/кг
Au (99,9999 %) [239]	
7,8	—0,1426
17,1	—0,1427
29,9	—0,1428
49,7	—0,1430
82,3—199,1	—0,1432
235,5	—0,1431
291,2	—0,1431

T, K	χ_m, 10^{-9} м³/кг
Au (99,999 %) [240]	
295	$-0{,}1430_3$
500	$-0{,}1428_9$
700	$-0{,}1424_9$
900	$-0{,}1419_6$
975	$-0{,}1417_3$
Ag (99,9999 %) [239]	
5	—0,1826
28	—0,1825
55	—0,1824
80,7	—0,1823
100	—0,1822
120	—0,1820
178	—0,1816
240	—0,1808
292	—0,1801
Ag (99,999 %) [240]	
295	$-0{,}1807_2$
400	$-0{,}1792_9$
500	$-0{,}1780_4$
600	$-0{,}1769_6$
700	$-0{,}1763_9$
800	$-0{,}1760_5$
900	$-0{,}1776_0$
975	$-0{,}1786_9$
Pt (99,99 %) [241]	
20	1,094
30	1,086
40	1,080
50	1,076
60	1,073
70	1,070
80	1,068
90	1,067

T, K	χ_m, 10^{-9} м³/кг
100	1,065
110	1,064
130	1,059
150	1,052
170	1,044
190	1,034
210	1,022
230	1,011
250	0,998
270	0,986
293	0,971
Pt (99,999 %) [242]	
80	1,070
100	1,068
150	1,055
200	1,030
250	1,000
300	0,985
350	0,943
400	0,907
450	0,869
500	0,835
550	0,804
600	0,778
650	0,754
700	0,733
750	0,712
800	0,694
850	0,677
900	0,606
950	0,641
1000	0,623
1050	0,607
1100	0,590
1150	0,576
1200	0,560
1250	0,545
1300	0,533
1350	0,522
1400	0,512
1450	0,503
1500	0,494
1550	0,486
1600	0,479
1650	0,472
1700	0,467
1750	0,462
1800	0,458
1850	0,452

T, K	χ_m, 10^{-9} м³/кг
Pd (99,99 %) [241]	
20	7,323
30	7,334
40	7,376
50	7,438
60	7,496
70	7,543
80	7,564
90	7,543
100	7,506
110	7,444
120	7,370
130	7,276
140	7,172
150	7,062
160	6,947
170	6,831
190	6,575
210	6,308
230	6,052
250	5,791
270	5,534
293	5,231
Pd (99,9 %) [242]	
80	7,213
100	7,146
150	6,735
200	6,225
250	5,700
300	5,155
350	4,643
400	4,231
450	3,897
500	3,607
550	3,358
600	3,144
650	2,947
700	2,705
750	2,601
800	2,449
850	2,314
900	2,201
950	2,093
1000	1,981
1050	1,875
1100	1,780
1150	1,699

T, K	χ_m, 10^{-9} м³/кг
1200	1,626
1250	1,556
1300	1,495
1350	1,434
1400	1,376
1450	1,322
1500	1,272
1550	1,232
1600	1,199
1650	1,172
1700	1,144
1750	1,124
1800	1,104
1850	1,043
Pd [243]	
1827 (т.)	1,079
1827 (ж.)	1,011
Ru (99,9 %) [242]	
80	0,381
100	0,381
150	0,383
200	0,384
250	0,385
300	0,385
350	0,387
400	0,391
450	0,395
500	0,398
550	0,404
600	0,411
650	0,420
700	0,430
750	0,441
800	0,453
850	0,463
900	0,473
950	0,483
1000	0,494
1050	0,505
1100	0,517
1150	0,529
1200	0,541
1250	0,552
1300	0,563
1350	0,577
1400	0,592
1450	0,608
1500	0,621

T, K	χ_m, 10^{-9} м³/кг	
1550	0,635	
1600	0,651	
1650	0,664	
1700	0,676	
1750	0,689	
1800	0,705	
1850	0,719	
Ru (монокристалл) [244]		
	$\chi_{\parallel}$	$\chi_{\perp}$
20,4	0,317	0,411
50	0,318	0,412
100	0,320	0,415
200	0,333	0,425
293	0,348	0,437
Rh (99,99 %) [241]		
20	0,926	
50	0,929	
100	0,936	
150	0,946	
200	0,960	
250	0,976	
293	0,990	
Rh (99,99 %) [242]		
80	0,974	
100	0,978	
150	0,987	
200	1,007	
250	1,023	
300	1,043	
350	1,061	
400	1,084	
450	1,106	
500	1,126	
550	1,151	
600	1,178	
650	1,203	
700	1,230	
750	1,254	
800	1,282	
850	1,316	
900	1,335	
950	1,371	
1000	1,397	
1050	1,424	
1100	1,451	

T, K	χ_m, 10^{-9} м³/кг
1150	1,479
1200	1,503
1250	1,526
1300	1,549
1350	1,573
1400	1,598
1450	1,618
1500	1,635
1550	1,652
1600	1,669
1650	1,692
1700	1,714
1750	1,726
1800	1,744
1850	1,779
Os (99,97 %) [242]	
80	0,0678
100	0,0677
150	0,0675
200	0,0678
250	0,0683
300	0,0690
350	0,0699
400	0,0707
450	0,0717
500	0,0727
550	0,0740
600	0,0752
650	0,0765
700	0,0780
750	0,0794
800	0,0808
850	0,0823
900	0,0840
950	0,0858
1000	0,0878
1050	0,0890
1100	0,0922
1150	0,0948
1200	0,0975
1250	0,1003
1300	0,1036
1350	0,1072
1400	0,1105
1450	0,1140
1500	0,1178
1550	0,1218
1600	0,1262
1650	0,1308

T, К	χ_m, 10^{-9} м³/кг	
1700	0,1356	
1750	0,1403	
1800	0,1452	
1850	0,1504	
Os (монокристалл) [245]		
	$\chi_\parallel$	$\chi_\perp$
20,4	0,0197	0,0625
50	0,0197	0,0625
100	0,0236	0,0628
200	0,0255	0,0644
293	0,0280	0,0665
Ir (99,999 %) [242]		
80	0,1166	
100	0,1182	
150	0,1200	
200	0,1222	
250	0,1234	
300	0,1255	
350	0,1279	
400	0,1307	
450	0,1334	
500	0,1359	
550	0,1389	
600	0,1421	
650	0,1451	
700	0,1483	
750	0,1518	
800	0,1561	
850	0,1612	
900	0,1659	
950	0,1710	
1000	0,1761	
1050	0,1817	
1100	0,1870	
1150	0,1922	
1200	0,1977	
1250	0,2028	
1300	0,2078	
1350	0,2133	
1400	0,2188	
1450	0,2234	
1500	0,2297	
1550	0,2355	
1600	0,2410	
1650	0,2464	
1700	0,2518	

T, К	χ_m, 10^{-9} м³/кг
1750	0,2584
1800	0,2645
1850	0,2718

Примечание. $\chi_\parallel$, $\chi_\perp$ — магнитная восприимчивость при $H \parallel c$ и $H \perp c$ соответственно (c — гаксагоиальная ось).

4.10. Эффект Холла

Основные понятия

В 1879 г. Холл обнаружил эффект, заключающийся в возникновении поперечного электрического поля в пластинке с током при помещении ее в магнитное поле.

Эффект Холла является следствием проявления лоренцовских сил, которые действуют на движущийся электрический заряд в поперечном магнитном поле ($\overline{H}$). Направление этих сил перпендикулярно направлению действующего магнитного поля и скорости заряда. В результате создается избыток заряда и возникает поперечное электрическое поле ($\overline{E}$).

Допустим, электрический ток j_x течет через пластинку в направлении x, т. е. скорость заряда v_x направлена вдоль оси x, магнитное поле направлено вдоль оси z (рис. 4.24). Сила Лоренца в этом случае рассчитывается так:

$$F_y = e\,[E_y - (v_x H_z)/c],$$

где e — заряд; v_x — скорость заряда; E_y — напряженность электрического поля; c — скорость света.

Поперечное электрическое поле E_y, компенсирующее действие магнитного поля на заряд, определяется из условия $F_y=0$:

$$E_y = v_x H_z/c = j_x H_z/nec,$$

где $j_x = nev_x$ — плотность тока; n — концентрация носителей тока.

Отношение $R_H = E_y/j_x H_z = 1/nec$ называется постоянной Холла. Если носителями заряда являются электроны ($e<0$), то R_H отрицательно, если дырки ($e>0$), то R_H положительно. В реальных металлах, особенно переходных, проводимость одновременно осуществляется и электронами, и дырками. Выражение для R_H в металлах с двумя типами носителей заряда имеет более сложный вид [237, 246].

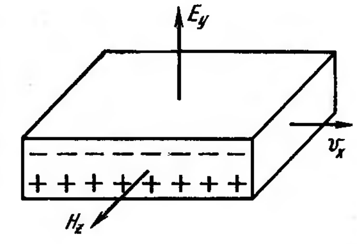


Рис. 4.24. Схема эффекта Холла: v_x — скорость заряда; H_z — напряженность магнитного поля; E_y — поперечное электрическое поле (поле Холла)

В системе СИ коэффициент Холла выражается в м³/Кл, а магнитная индукция — в теслах (Тл).

Существуют различные методы измерения эффекта Холла [247]:

ТАБЛИЦА 4.27

КОЭФФИЦИЕНТ ХОЛЛА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

T, K	B, Тл	R_H, 10^{-11} м³/Кл
Au (99,9999 %) [248]		
4,2	1,5	—9,75
20	1,5	—9,5
50	1,5	—7,8
70	1,5	—7,2
100	1,5	—7,1
250	1,5	—7,2
300	1,5	—7,25
Au (99,99 %) [249]		
80	1,44	—6,95
200	1,44	—6,92
300	1,44	—7,02
400	2,02	—7,14
600	2,02	—7,35
800	2,02	—7,55
Au (ж.) [250]		
1336—1423	Переменное поле 50 Гц	—11,8
Ag (99,9999 %) [248]		
4,2	1,5	—11,2
20	1,5	—11,4
50	1,5	—10,0
70	1,5	—9,1
100	1,5	—8,9
130	1,5	—8,8
200	1,5	—8,7
260	1,5	—8,8
290	1,5	—9,0
Ag (99,9999 %) [251]		
77,4	0,51	—9,15
Ag (99,99 %) [249]		
90	1,44	—8,95
200	1,44	—8,77
300	1,44	—8,86
400	2,02	—9,01
600	2,02	—9,32
800	2,02	—9,66
Ag (ж.) [250]		
1233—1373	Переменное поле 50 Гц	—12,24
Ag (99,999 %) [252]		
1273	—	—11,6
Pt (99,99 %) [253]		
293	1,44	—1,94
Pt (99,9 %) [254]		
83	0,54	—2,03
173	0,54	—1,81
273	0,54	—2,14
573	0,54	—2,53
873	0,54	—2,78
Pd (спектр. чистоты) [255]		
2	1,4	—12,1
34	1,4	—10,7
50	1,4	—8,8
75	1,4	—6,6
110	1,4	—6,2
140	1,4	—6,6
175	1,4	—7,0
230	1,4	—7,05
310	1,4	—7,5
Pd (99,99 %) [249]		
293	1,4	—7,5
Ru (99,99 %) [256]		
293	4,47	+22

Продолжение табл. 4.27

T, K	B, Тл	R_H, 10^{-11} м³/Кл
Ru (99,8 %) [257]		
100	1,5	+9,5
160	1,5	+9,0
210	1,5	+10,0
290	1,5	+7,0
410	1,5	+6,0
510	1,5	+5,0
575	1,5	+4,5
700	1,5	+4,5
750	1,5	+4,2
Ru*[1] (монокристалл) [258]		
293	1,2 ⊥ c	+17,5
293	1,2 ∥ c	+11,1
Rh (99,9 %) [249]		
90	1,45	+4,5
130	1,45	+4,8
200	1,45	+4,8
300	1,45	+4,8
400	2,02	+4,7
490	2,02	+4,5
600	2,02	+4,3
790	2,02	+4,0
900	2,02	+3,6
81	2,33	+3,49
300	4,5	+3,18
Ir*[2] (монокристалл) [260]		
300	4,5	+2,3

*[1] В монокристалле рутения $\rho_{293K}/\rho_{4,2K} = 100$.

*[2] В монокристалле иридия $\rho_{293K}/\rho_{4,2K} = 150$.

метод постоянного тока и постоянного магнитного поля, частотные методы измерения. Наиболее простым и распространенным для металлов является первый метод.

Результаты измерения коэффициента Холла в благородных металлах приведены в табл. 4.27.

4.11. Механические свойства

Упругие и прочностные свойства

Упругие свойства металлов являются структурно-нечувствительными и связаны с природой сил сцепления, характером связей, кристаллическим строением и т. п. На практике исходное упругое напряжение и деформированное состояние определяют характер пластического деформирования металлов.

Упругие свойства благодорных металлов при комнатной температуре приведены в табл. 4.28. Упругие константы монокристаллов металлов обнаруживают заметную анизотропию. В табл. 4.29 приведены значения E, определенные для различных кристаллографических плоскостей и температур (табл. 4.30). Серебро, палладий, платина и золото обладают самыми низкими упругими характеристиками, сравнительно низкой твердостью и временным сопротивлением. Эти металлы легко деформируются.

Прочностные характеристики — твердость, временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение, сужение — являются наиболее распространенными и широко применяемыми в практике характеристиками свойств металлов (табл. 4.31).

ТАБЛИЦА 4.28

УПРУГИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [9, 261]

Металл	E, ГПа	G, ГПа	μ
Ru	485 447	172	0,31
Rh	386,4	153	0,36
Pd	123,6 121	51	0,52
Ag	80 82	27 29	0,367 0,37
Os	570	220	0,28
Ir	538,3	214	0,28
Pt	173,2	67	0,36
Au	81	28	0,42

ТАБЛИЦА 4.29

МОДУЛЬ УПРУГОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [9, 262]

Металл	E, ГПа		
	<111>	<110>	<100>
Pd	187	129	65
Ag	115	81,3	43,5
Ir	662	47,4	—
Au	114	81	42

ТАБЛИЦА 4.30

МОДУЛЬ УПРУГОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ [262]

Металл	E, ГПа			t, °C
	c_{11}	c_{12}	c_{44}	
Pd	234,1	176,1	71,2	—273
	232,8	177,0	70,2	—193
	227,0	174,3	70,6	—73
	226,6	175,2	71,5	7
Ag	131,4	97,3	51,1	—273
	124,0	93,4	46,1	20
Au	201,6	169,7	45,4	—273

ТАБЛИЦА 4.31

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ В ОТОЖЖЕННОМ СОСТОЯНИИ [9, 261—264]

Металл	HV (HB), МПа	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %
Ru	2000—3000	500—600	350—400	3—10	2—3
Rh	1000—1300	400—560	70—100	8—15	20—25
Pd	380—460	180—200	50—70	25—35	80—85
Ag	245—250	140—160	20—25	40—50	80—95
Os	3000—4000	—	—	0	0
Ir	1700—2200	400—500	90—120	6—10	10—15
Pt	390—420	120—160	60—80	40—50	95—100
Au	220—250	120—130	10—25	45—50	90—95

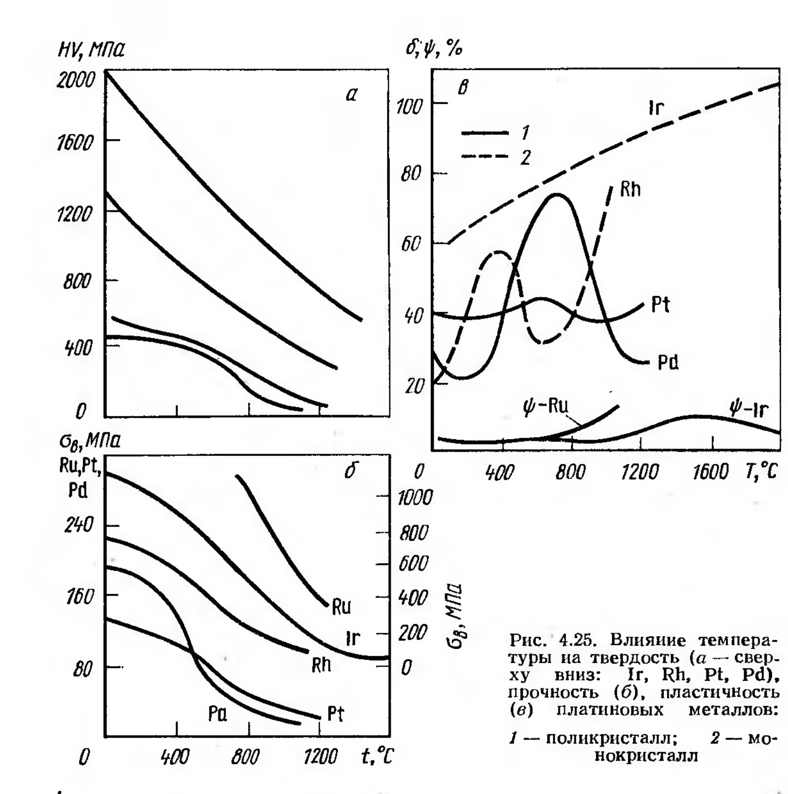


Рис. 4.25. Влияние температуры на твердость (*а* — сверху вниз: Ir, Rh, Pt, Pd), прочность (*б*), пластичность (*в*) платиновых металлов:

1 — поликристалл; *2* — монокристалл

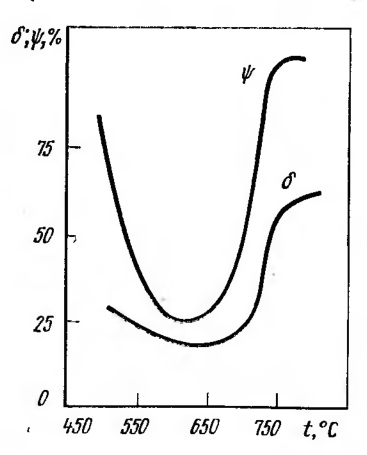


Рис. 4.26. Изменение пластичности литого серебра в зависимости от температуры [29]

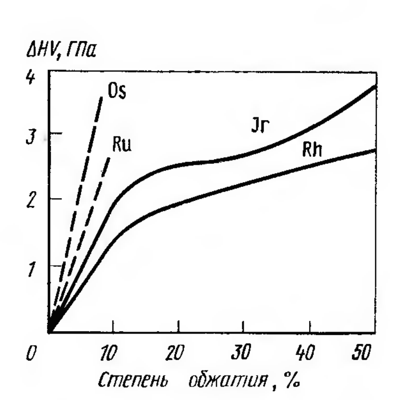


Рис. 4.27. Изменение твердости родия, иридия, рутения и осмия в зависимости от степени обжатия [269]

ТАБЛИЦА 4.32

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ, ГПа БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [264]

t, °C	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
—278	—	—	—	89,7	—	—	—	84,9
—187	—	400	—	89	—	549	170	82,4
20	430	380	116	81	570	538	152	77
100	—	370	115	—	—	—	149	—
200	—	359	113	77	—	—	145	75
300	—	348	111	—	—	—	141	—
400	—	337	110	67	—	—	138	69
500	—	327	108	61	—	—	134	66
600	—	315	107	57	—	468	130	62
700	—	305	105	52	—	—	127	—
750	—	—	—	—	—	—	—	58
800	—	293	103	46	—	—	123	54
900	—	—	—	41	—	—	120	—
960	—	—	—	35	—	—	—	—
1000	—	—	—	—	—	427	—	45

Влияние температуры на механические свойства

Влияние температуры часто оказывается весьма сложным, так как, кроме чисто физического воздействия (атомная подвижность), в металлах могут происходить различные физико-химические процессы (дисперсионное твердение, окисление, восстановление, растворение или выделение примесей на границах зерен и т. д.).

Ввиду того что модуль упругости отражает изменение межатомных сил сцепления, он отражает изменение параметров решетки при воздействии температуры.

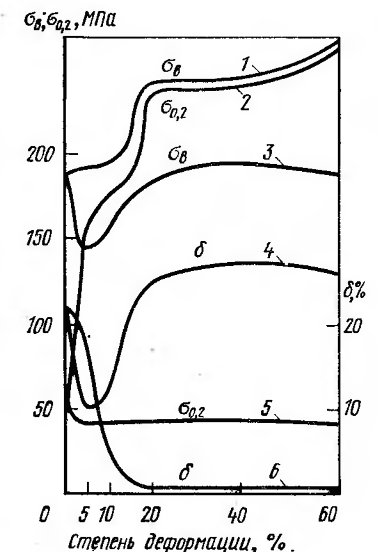


Рис. 4.28. Изменение механических свойств палладия в зависимости от степени деформации (1, 2, 6) и последующего отжига при 700 °C (3—5)

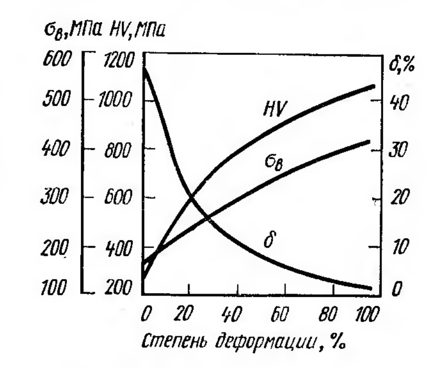


Рис. 4.29. Влияние степени холодной деформации на свойства серебра чистотой 99,9 [265]

Влияние температуры на модуль упругости благородных металлов приведено в табл. 4.32, а на прочностные свойства — в табл. 4.33, 4.34 и на рис. 4.25, 4.26. Температура перехода из пластичного состояния в хрупкое является важной характеристикой металла; для рутения она составляет 1000 °C, родия <—196°C, палладия <—196 °C, иридия ~600 °C (при испытании на растяжение), 400 °C (при испытании на изгиб), платины <—196 °C (при испытании на изгиб).

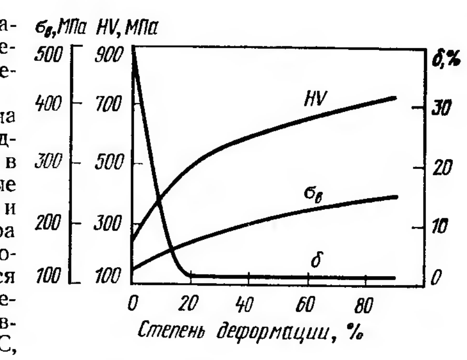


Рис. 4.30. Изменение механических свойств золота в зависимости от степени деформации [265]

Влияние степени деформации на механические свойства

Влияние степени деформации на твердость родия, иридия, рутения, осмия и на механические свойства палладия, серебра и золота приведено на рис. 4.27—4.30.

ТАБЛИЦА 4.33

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТОЖЖЕННОГО СЕРЕБРА И ЗОЛОТА [264]

t, °C	$\sigma_в$, МПа		$\sigma_{0,2}$, МПа		HB, МПа		t, °C	$\sigma_в$, МПа		$\sigma_{0,2}$, МПа		HB, МПа	
	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au		Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au
—196	220	—	—	—	—	—	400	—	—	—	—	180	160
20	150	130	30	30	260	250	500	80	70	20	15	140	120
200	—	—	—	—	210	190	600	—	—	—	—	100	80
250	120	110	25	20	—	—	750	45	40	17	—	60	50

ТАБЛИЦА 4.34

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ РАЗНОЙ ЧИСТОТЫ [268]

t, °C	$\sigma_в$, МПа			$\sigma_{0,2}$, МПа			δ, %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
20	168	142	136	105	91	75	40	43	40
300	157	142	90	103	90	62	35	40	35
400	142	109	94	92	70	54	34	40	35
500	138	117	96	87	59	50	32	35	35
600	109	84	90	66	51	60	30	33	30
700	93	77	80	54	49	40	30	38	30
800	91	73	76	47	39	39	28	35	28
900	78	60	63	46	31	28	28	33	28

Примечание. 1 — платина чистотой 99,5 %; 2 — платина чистотой ≥99,9 %; 3 — платина чистотой ≥99,99 %.

Рекристаллизация

Рекристаллизация — восстановление структуры и свойств деформированного металла при нагреве за счет образования и роста новых зерен. Зависит от чистоты материала, степени, схемы и скорости деформации, температуры и продолжительности отжига или нагрева (в случае горячей деформации). Различают первичную рекристаллизацию, при которой новые растущие зерна полностью поглощают деформированные, и вторичную (или собирательную), при которой происходит рост новых зерен. Температура начала рекристаллизации большинства технически чистых металлов составляет 0,4—0,5 $T_{пл}$. Чем чище металл, тем ниже температура рекристаллизации; например, золото чистотой 99,999, подвергнутое 99,99 %-ной деформации, рекристаллизуется при комнатной температуре.

Температура рекристаллизации, оцененная по полному (100 %-ному) восстановлению исходной твердости, составляет: Ru (99,9) после 80%-ной деформации при 1200 °С—1300 °С, 1 ч; Rh (99,5) после 50%-ной деформации при 600 °С — 800 °С, 1 ч [261]. Rh зонноочищенный после 60 %-ной деформации — 600 °С, 1 ч [9]; Pd (99,999) холоднокатаный (90 %) — 600 °С, 1 ч; Ag (99,995) тянутое со степенью деформации 99 % после отжига при 70 °С в течение 1 ч дает 50 %-ный возврат твердости; Ir (99,9) после теплой 60 %-ной прокатки при 500 °С — 1400 °С, 1 ч; Pt (99,9) холоднокатаная (80 %) — 600 °С 0,2 ч; Pt (99,999) после такой же степени деформации — 500 °С, 0,2 ч; Au (99,99) холоднокатаное (90 %) — 200 °С, 0,5 ч; Au (99,999) при той же степени деформации — 140 °С, 0,5 ч [3].

4.12. Химические свойства

Электронное строение атома и характерные степени окисления

Химические свойства соединений благородных металлов во многом определяются положением их в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Отчетливо прослеживается сходство свойств многих соединений в одинаковых степенях окисления в триадах Fe—Ru—Os, Co—Rh—Ir, Ni—Pd—Pt, Cu—Ag—Au [271, 272]. Прочность связи в однотипных соединениях в триадах, как правило, растет по мере роста атомного номера. С увеличением атомного номера растет устойчивость соединений в высших степенях окисления и, напротив, по мере заполнения d орбиталей в периоде характерны низшие степени окисления (табл. 4.35), например в ряду $\underset{(IV)}{Ru} \rightarrow \underset{(III)}{Rh} \rightarrow \underset{(II)}{Pd} \rightarrow \underset{(I)}{Ag}$.

Способы растворения

Растворение благородных металлов необходимо с целью их использования в форме различных соединений, для приготовления катализаторов, порошков заданной дисперсности, получения покрытий и пленок, оксидных материалов для электронной техники, в аналитической и технологической практике и т. д.

В табл. 4.36 приведены наиболее широко используемые способы переведения аффинированных порошков платиновых металлов в растворы [273, 274]. Необходимо отметить, что скорость и полнота растворения зависят от способа приготовления порошков, их дисперсности, чистоты металлов и поверхности, их предварительной термической и

ТАБЛИЦА 4.35

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА И ЕГО ХАРАКТЕРНЫЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ [271—275]

Подгруппа	Элемент	Электронное строение атома	Характерные (встречающиеся) степени окисления
Fe : $3d^6 4s^2$	Ru^{44}	$4d^7 5s^1$	IV(II, III, IV, VII, VIII)
	Os^{76}	$5d^6 6s^2$	IV, VI (I, III, V, VIII)
Co : $3d^7 4s^2$	Rh^{45}	$4d^8 5s^1$	III (I, II, IV)
	Ir^{77}	$5d^7 6s^2$	III, IV (I, II, VI)
Ni : $3d^8 4s^2$	Pd^{46}	$4d^{10}$	II (0, IV)
	Pt^{78}	$5d^9 6s^1$	II, IV (0, II, IV)
Cu : $3d^{10} 4s^1$	Ag^{47}	$4d^{10} 5s^1$	I (0, III)
	Au^{79}	$5d^{10} 6s^1$	I, III

ТАБЛИЦА 4.36

СПОСОБЫ ПЕРЕВЕДЕНИЯ В РАСТВОР АФФИНИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Способ переведения в раствор
Au	Обработка хлорной водой или раствором тиомочевины
Ag, Au	Обработка раствором цианида или тиосульфата Na или K
Ag, Pd	Обработка HNO_3
Ag, Pd, Au, Pt	Обработка царской водкой
Ag, Rh*, Ru*, Ir*, Os**	Обработка дымящей H_2SO_4
Au, Pt, Pd, Rh*, Os*, Ir*, Ru*	Обработка конц. $HCl + Cl_2$
Pt, Pd, Au, Ru, Rh Ir, Os	Хлорирование (фторирование) в присутствии твердых галогенидов щелочных металлов при 400—600 °С с последующим растворением в кислотах Хлорирование (фторирование) в расплавах галогенидов щелочных металлов с последующим растворением в кислотах
Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os	Сплавление с оксидами или гидроксидами щелочных металлов в присутствии азотнокислых солей при 500—900 °С с последующим растворением в кислотах
Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Ag	Электрохимическое анодное растворение

* Частично растворяется.
** Частично растворяется с образованием OsO_4.

химической обработки и т. д., поэтому в литературе отсутствуют количественные воспроизводимые характеристики процессов растворения аффинированных порошков благородных металлов.

Оксиды и гидроксиды

Процессы гидролиза различных простых и комплексных соединений благородных металлов в водных растворах приводят к образованию, как правило, аморфных осадков гидроксидов $[Me(OH)_x \cdot (H_2O)_y] \cdot zH_2O$. В процессах их кристаллизации и обезвоживания часто идет межмолекулярная сшивка

$$Me-O{\overset{H}{\diagup}}\cdots O-Me \longrightarrow (-Me-O-Me-)\cdot H_2O,$$

приводящая к образованию оксокомплексов, что ведет к необходимости усложнить общую формулу $[Me(O)_c(OH)_p(H_2O)_n] \cdot kH_2O$, где молекулы координированной воды даны в квадратных скобках, а различные типы внешнесферной воды — за скобками. Как правило, синтезировать гидроксиды строго стехиометрического состава не удается. Состав и свойства гидроксидов зависят от способа синтеза, состава исходных соединений, температуры, pH среды, способа сушки и времени выдержки [273—276]. Важнейшие описанные соединения приведены в табл. 4.37. Все гидроксиды благородных металлов нерастворимы в воде, свежеосажденные растворяются в кислотах (с образованием соответствующих ацидокомплексов) и щелочах. Известные гидроксокомплексы, содержащие гидроксогруппы анионов, например $[Pt(OH)_6]^{2-}$, $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$, растворимы в воде, щелочах и кислотах. Прокаливанием соответствующих гидроксидов можно получить оксиды благородных металлов полимерного строения. Однако, как правило, получаются соединения не строго стехиометрического состава, а для получения соединений стехиометрического состава необходимо строго соблюдать условия синтеза. Состав и некоторые свойства важнейших оксидов приведены в табл. 4.38, 4.39. Открытие металлической проводимости у RuO_2 в 1962 г. послужило толчком к всестороннему исследованию свойств различных простых и смешанных оксидов элементов платиновой группы. В 1974 г. Н. М. Жаворонковым, В. Б. Лазаревым, И. С. Шаплыгиным открыта корреляция между электронной конфигурацией и типом проводимости в простых и смешанных оксидах платиновых металлов: полупроводниковый тип у оксидов с d^6- и d^8-уровнем, металлический тип — с d^4- и d^5-уровнем. Это позволило осуществить направленный синтез резистивных материалов с заданными свойствами для современной техники [277].

Сульфиды, селениды, теллуриды

Халькогениды благородных металлов образуются при взаимодействии в растворах соответствующих ионов благородных металлов с S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, а также могут быть получены при спекании смеси тонкоизмельченных элементов. В кристаллическом состоянии для многих халькогенидов характерно образование различных модификаций, свойства которых заметно отличаются, однако надежных и систематических исследований, таких фаз специально не проводилось. В кристаллическом состоянии халькогениды благородных металлов нерастворимы в воде, минеральных кислотах, не обладающих окислительными свойствами, щелочах. Свежеосажденные тонкодисперсные осадки можно растворить

ТАБЛИЦА 4.37

ГИДРОКСИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние
Ru	$Ru(OH)_4$	$RuO_4+H_2O_2+$спирт; $RuCl_6^{2-}+OH^-$	Черный; аморфное
	$RuNO(OH)_3 \cdot 2H_2O$	$RuNO(NO_3)_5 \cdot nH_2O + OH^-$	Темно-коричневый; твердое
Rh	$Rh(OH)_3$	Rh (III) $+OH^-$	Лимонно-желтый; аморфное
	$Pd(OH)_2$	$PdCl_4^{2-}+OH^-$	Бурый; аморфное
Pd	$Pd(OH)_4$ или $PdO_2 \cdot 2H_2O$	$PdCl_6^{2-}+OH^-$	Темно-красный; аморфное
Ag	AgOH	$AgNO_3+OH^-$, —50 °С	Коричневый, аморфное
Os	$Os(OH)_4$	$OsCl_6^{2-}+OH^-$	Черный; аморфное
	$K_2[OsO_2(OH)_4]$	OsO_4+KOH+спирт	Фиолетовый; кристаллическое
Ir	$Ir(OH)_4$	$IrCl_6^{2-}+OH^-$	Темно-синий, аморфное
Pt	$PtO_2 \cdot 4H_2O$	—	Светло-желтый, аморфное
	$PtO_2 \cdot 3H_2O$	—	Желтый, аморфное
	$PtO_2 \cdot H_2O$	—	Черный; кристаллическое
	$K_2[Pt(OH)_6]$	$K_2[PtCl_6]+KOH$; $PtO_2 \cdot 3H_2O+KOH$	Желтовато-зеленый; кристаллическое
Au	$K_2[Au(OH)_4]$	$Au_2O_3 \cdot 2H_2O+KOH$, pH=7	Желтый; кристаллическое

ТАБЛИЦА 4.38

ОКСИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Принятые сокращения: возг. — возгонка, пл. — плавление; кип — кипение; разл. — разложение, полим. — полиморфный переход; н. р. — не растворим; сл. р. — слабо растворим; р. — растворим; х. р. — хорошо растворим

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Температура, °C	Растворимость	$\Delta H^0_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/(моль·К)
Ru	RuO_2	$(NH_4)_2[RuCl_6]+O_2$, 500 °C; $(NH_4)_2[RuNOCl_5]+O_2$, 500 °C	Темно-синий; кристаллическое	930—950 (разл.)	Н. р. в H_2O, кислотах, щелочах	219,8
	RuO_4	$K_2[RuO_4]+KOH+Cl_2$	Золотисто-желтый; кристаллическое	25,5 (пл.); 27 (возг.)	Р. в H_2O (21,62 г/л), органических растворителях	309,8
Rh	Rh_2O_3	$Rh(OH)_3$, t; Rh или $RhCl_3+O_2$, 600 °C	Черный; кристаллическое	770 (полим.); 1060 (разл.)	Н. р. в H_2O	285,9
Pd	PdO	$Pd+O_2$; $Pd(OH)_2$, 500 °C; PdO_2, 200 °C	Черно-зеленый; кристаллическое	805 (разл.)	Н. р. в H_2O, р. в царской водке, конц. HBr	87,92
Ag	Ag_2O	$Ag+O_2$, 200 °C; AgOH, —50 °C	Коричневый; кристаллическое	300 (разл.)	Р. в кислотах NH_4OH, KCN	—
	AgO	$Ag_2O+K_2S_2O_8$, 90 °C; Ag_2O+O_3, OH^-	Черный; кристаллическое	100 (разл.)	Р. в кислотах HNO_3, $HClO_4$	—
Os	OsO_4	$Os+O_2$, 500 °C	Бледно-желтый	40,6 (пл.); 131 (кип.)	Р. в H_2O (7,24 %), кислотах, органических растворителях, щелочах	383,9
	OsO_2	$Os(OH)_4$, 200 °C	Черный; кристаллическое	650 (разл.)	Н. р. в H_2O	259,5
	$K_2[OsO_3N]$	OsO_4+KOH+ +конц. NH_4OH	Соломенно-желтый	>200 (разл.)	Р. в H_2O, спирте, HCl	—
Ir	IrO_2	$Ir+O_2$; $Ir(OH)_4$, 350 °C, N_2	Черный, кристаллическое	1100 (разл.)	Н. р. в H_2O, кислотах, щелочах	184,2
Pt	PtO	$Pt(OH)_2$, 500 °C, N_2	Черный	1100 (разл.); 560 (разл.) в H_2	Н. р. в H_2O, HCl, р. в царской водке	71,17
	PtO_2	PtO_3, 175 °C	Черный, кристаллическое	620±10 (разл.)	Н. р. в H_2O, HCl, царской водке	133,9
Au	Au_2O_3	$Au_2O_3 \cdot 2H_2O$, 100 °C, N_2	Коричневый	—	Н. р. в H_2O	—

ТАБЛИЦА 4.39

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ И ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

Соединение	ρ_{298K}, Ом · м	Соединение	ρ_{298K}, Ом · м
PdO	1400—4000	$CaRuO_3$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
β-PtO_2	2,1	$SrRuO_3$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
RuO_2	$4 \cdot 10^{-3}$	$BaRuO_3$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
RhO_2	$<10^{-2}$	$Tl_2Rh_2O_7$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
OsO_2	$6 \cdot 10^{-3}$	$Pb_2Ru_2O_6$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
IrO_2	$6 \cdot 10^{-3}$	$Bi_2Ru_2O_7$	$4,7 \cdot 10^{-1}$

ТАБЛИЦА 4.40

СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ, ТЕЛЛУРИДЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Сульфиды	Селениды	Теллуриды
Ru	RuS_2	$RuSe_2$	$RuTe_2$
Rh	RhS; Rh_2S_3; RhS_2; Rh_2S_5; Rh_3S_8	$RhSe$; Rh_2Se_3; $RhSe_2$; Rd_2Se_5; Rh_3Se_8	$RhTe$; Rh_2Te_3; $RhTe_2$; Rh_2Te_5
Pd	Pd_4S; Pd_3S; Pd_2S; PdS; PdS_2	Pd_4Se; Pd_2Se; $PdSe$; $PdSe_2$	Pd_4Te; Pd_3Te; Pd_2Te; $PdTe$; $PdTe_2$
Os	OsS_2	$OsSe_2$	$OsTe_2$
Ir	IrS; Ir_2S_3; IrS_2; Ir_3S_8	Ir_2Se_3; $IrSe_2$; Ir_3Se_8	$IrTe_2$; Ir_3Te_8
Pt	PtS; PtS_2	$PtSe_{0,8}$; $PtSe$; $PtSe_2$	$PtTe$; $PtTe_2$

в кислотах в присутствии окислителя [271—273, 276]. Достаточно надежно идентифицированные наиболее характерные халькогениды благородных металлов представлены в табл. 4.40.

Простые галогениды

Галогениды благородных металлов образуются в процессах галогенирования тонкодисперсных металлов и их солей, а также при прокаливании галогенокомплексных соединений в инертной атмосфере или в атмосфере соответствующего галогена. Полученные из водных растворов, они всегда содержат в своем составе воду, при полном удалении которой начинается разрушение галогеносоединения. В кристаллическом состоянии безводные простые галогениды представляют собой полимерные цепи, связанные галогеномостиками и образующие часто различные модификации. Со фтором характерно образование соединений в высших степенях окисления, с иодом — в низших степенях окисления [272—275]. В табл. 4.41, 4.42 представлены простые фториды и хлориды.

Комплексные соединения

Известны многочисленные классы комплексных соединений благородных металлов, в которых лигандами являются кислотные остатки (ацидолиганды) F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, NCS^-, CN^-, CH_3COO^-, NO_3^-, OH^- и нейтральные молекулы H_2O, NH_3, CO, NO, N_2, C_2H_4, $NH_2CH_2CH_2NH_2$, $P(C_6H_5)_3$, CH_3SOCH_3.

Центральный ион комплексного соединения может находиться в различных степенях окисления [272, 274—276]. В табл. 4.43—4.49 представлены соединения, с которыми химикам-технологам чаще всего приходится сталкиваться на практике. Хлоркомплексы образуются в процессах жидкофазного и твердофазного хлорирования в присутствии хлоридов щелочных металлов и неметаллов, полупроводников, отходов и руд, содержащих благородные металлы, а также при растворении благородных металлов [273—275, 278, 279] в царской водке. Такие комплексы чаще всего используются в качестве исходных для синтеза различных соединений. Они применяются для получения катализаторов в гетерогенных и гомогенных процессах, при получении порошков благородных металлов различной дисперсности и т. д. (см. табл. 4.44).

Сульфатокомплексы благородных металлов образуются в процессах сернокислотного выщелачивания руд, полупродуктов различных материалов в присутствии окислителей, поэтому они важны как для технологов, так и для аналитиков, кроме того, сульфатокомплексы успешно используют для приготовления электролитов при получении покрытий платиновыми металлами. Нитрокомплексы, содержащие группу NO_2, координированную через азот, образуются в процессах нитрования различных солей или материалов. Они применяются в аффинаже платиновых металлов и в аналитической практике. Аммиакаты платиновых металлов, золота и серебра успешно используются для отделения их от неблагородных металлов, получения металлов высокой степени чистоты, в аналитической и лабораторной практике, многие аммиакаты проявляют биологическую активность и нашли применение в медицине. Цианокомплексы, особенно золота и серебра, широко используются для получения гальванических декоративных и защитных покрытий (см. табл. 4.43—4.47). Особый интерес представляют карбонилы платиновых металлов, золота и серебра, образующиеся в процессах твердофазного и жидкофазного карбонилирования различных полупродуктов, материалов и солей платиновых металлов (см. табл. 4.48). Такие соединения находят все более широкое применение в качестве катализаторов, а также исходных материалов для нанесения пленок и покрытий благородными металлами из газовой фазы. В отличие от других благородных металлов при нитровании рутений- и осмийсодержащих полупродуктов, концентратов, материалов и соединений образуются очень устойчивые нитрозокомплексные соединения указанных элементов [274, 276] (см. табл. 4.49).

Реакции взаимодействия металлов платиновой группы и их соединений схематично представлены на рис. 4.31—4—36.

Направление реакций замещения лигандов во внутренней сфере координационных соединений платиновых металлов определяется закономерностью трансвлияния, открытой академиком И. И. Черняевым в 1926 г. Для комплексов платины (II) ряд σ-трансвлияния записывается так:

$$OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^- < NCS^- < P(C_6H_5)_3.$$

Каждый последующий член ряда вытесняет из внутренней сферы комплекса предыдущий в равных условиях. Эта закономерность открыла перспективы в разработке теории направленного синтеза координационных соединений платиновых металлов с заранее заданными свойствами, заданного строения [274—276].

Например, реакция взаимодействия

$$[Pt(H_3N)_2(NH_3)_2] + HCl \longrightarrow \textit{транс-}[Pt(H_3N)(Cl)(Cl)(NH_3)]$$

приводит к образованию диаминодихлороплатината (II)-транс-изомера, а реакция взаимодействия

$$[PtCl_4] + NH_3 \longrightarrow \textit{цис-}[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$$

приводит к образованию аналогичного цис-изомера.

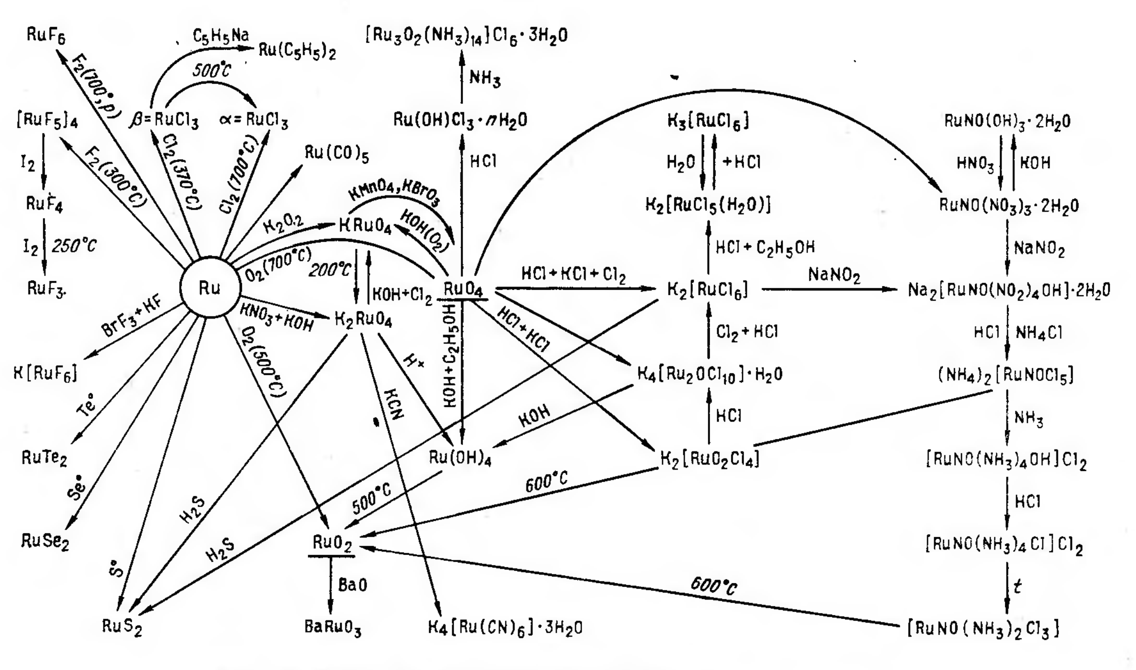


Рис. 4.31. Схемы реакций взаимодействия рутения и его соединений

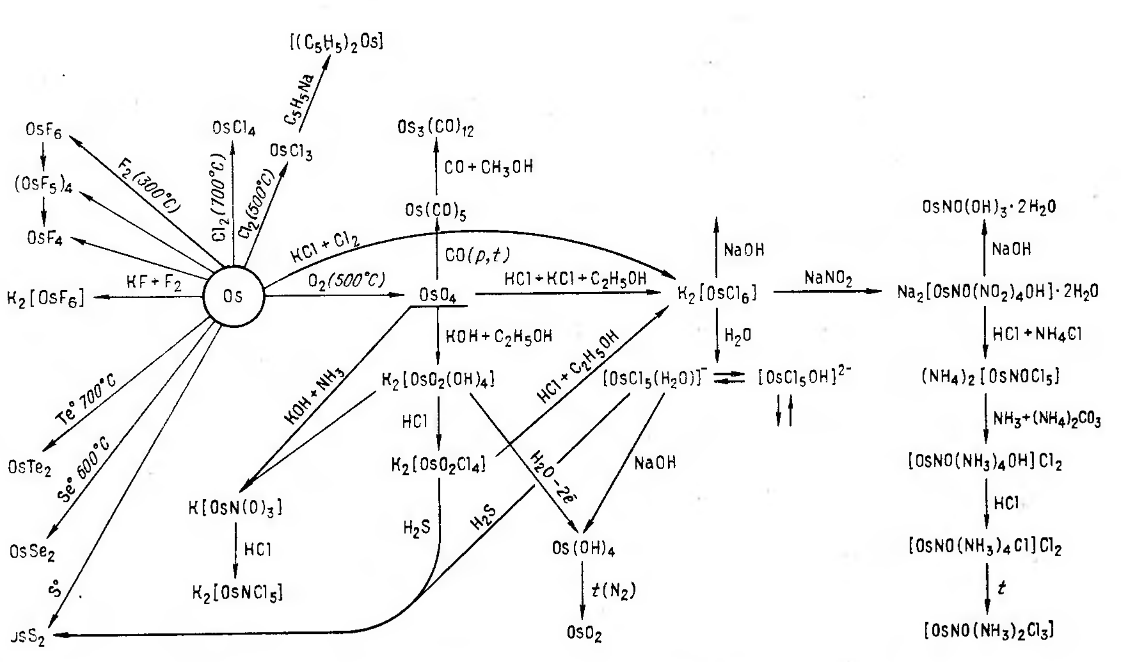


Рис. 4.32. Схемы реакций взаимодействия осмия и его соединений

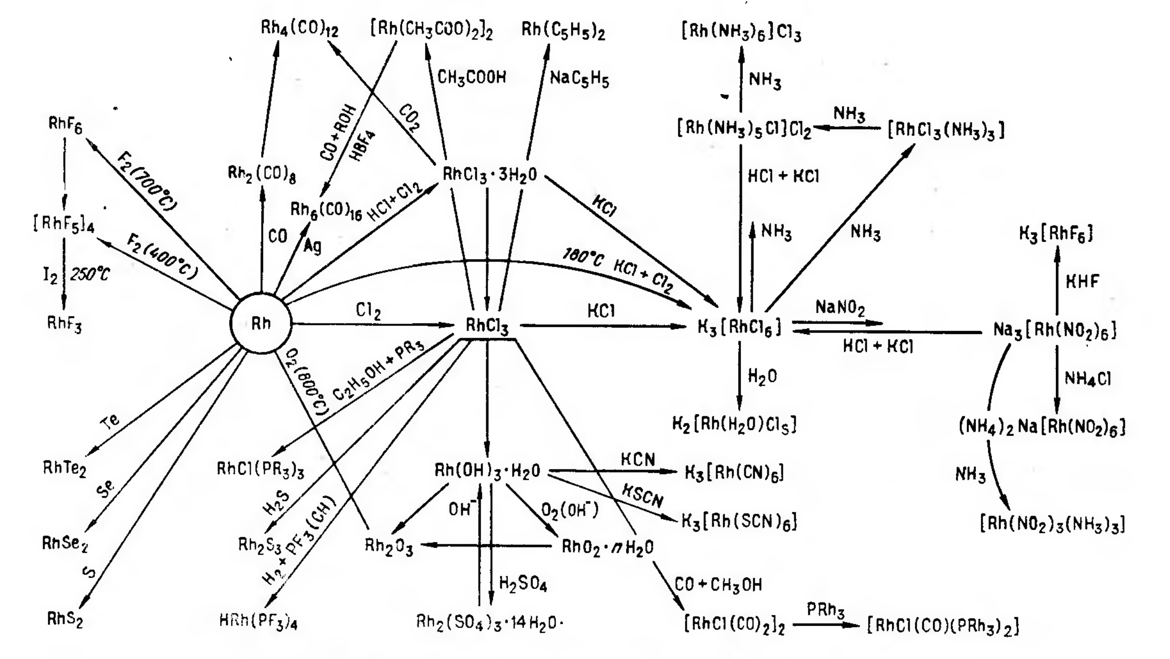


Рис. 4.33. Схемы реакций взаимодействия родия и его соединений

Ir
IrF6
F_2(270°C); BF_3
(IrF5)4
F_2(380°C)
IrF4
IrF3
Ir4(CO)12
CO(210°C)
Ir2(CO)8
CO(p,180°C)
IrS3
S
Ir(C5H5)2
Na(C5H5)
IrCl3
Cl2(600°C)
Ir(acac)3
acac
HCl + Cl2
HCl + Cl2
IrCl3·xH2O
HCl + Cl2 + KCl
K2[IrCl6]
K10[Ir3O(SO4)9]
H2SO4
K10[Ir3N(SO4)10]
H2SO4 + (NH4)2SO4
H2O
K4[Ir3N(SO4)6(H2O)3]
t
K3[IrCl6]
K3[IrF6]
KHF
C2O4 2-
H2O
H2[Ir(H2O)Cl]
NO2⁻
K3[Ir(NO2)6]
NH3
[Ir(NO2)3(NH3)]
NH3
[Ir(NH3)6]3+
NH3
OH⁻
OH⁻
O2
OH⁻
Ir(OH)4
Ir(OH)3
O2, OH
OH⁻
[Ir(OH)6]3-
O2(1070°C)
IrO2
350°C
N2
t CaSO3
CaIrO3
KO2(740°C)
KIrO3
IrTe2
IrSe2
IrS2

Рис. 4.34. Схемы реакций взаимодействия иридия и его соединений

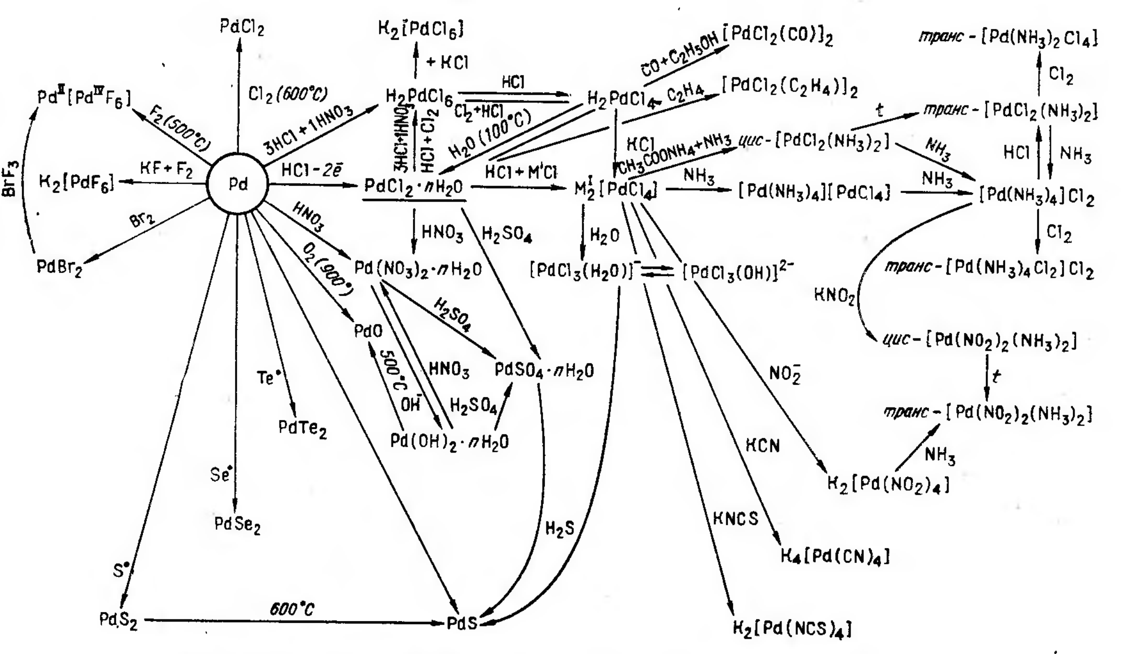


Рис. 4.35. Схемы реакций взаимодействия палладия и его соединений

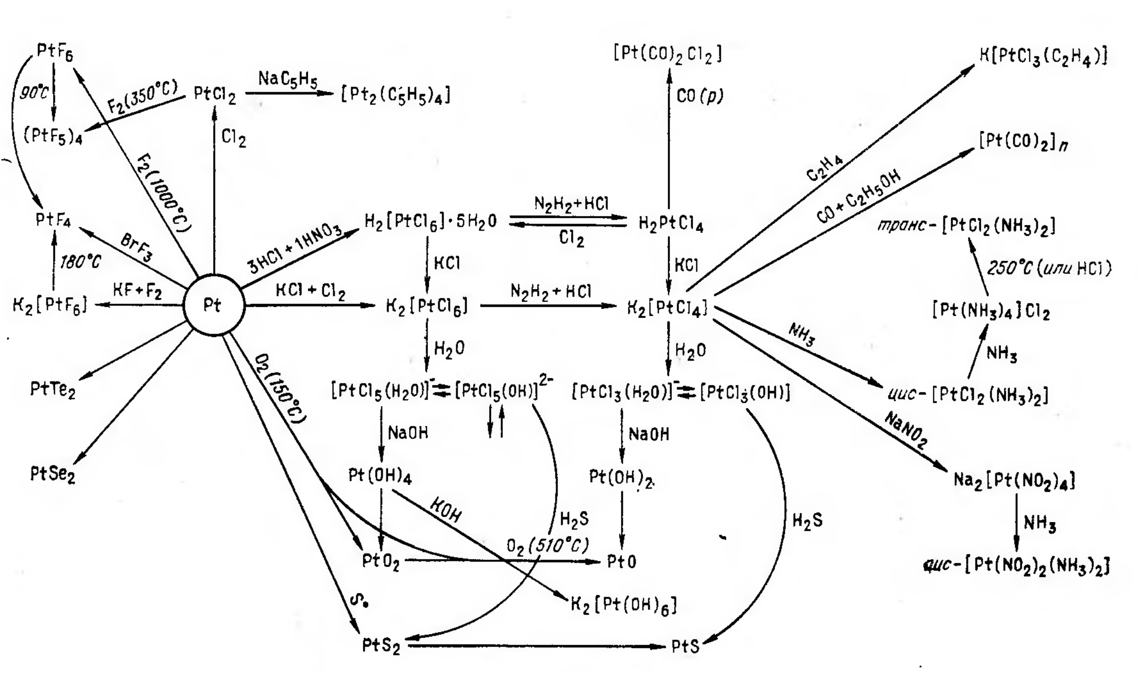


Рис. 4.36. Схемы реакций взаимодействия платины и ее соединений

ТАБЛИЦА 4.41

БИНАРНЫЕ ФТОРИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Температура, °С	Строение молекулы	M, μ_B	Примечание
Ru	RuF_6	$Ru+F_2$	Темно-коричневые кристаллы	54 (пл.); 200 (разл.)	Октаэдрическое	—	Нестойкое, разлагается водой
	$[RuF_5]_4$	$Ru+F_2$, 300 °С	Темно-зеленые кристаллы	86,6 (пл.); 227 (кип.)	Тетрамерное с фторомостиками	3,6	Дымит на воздухе, разлагается водой
	RuF_4	RuF_5+I_2	Желтые кристаллы	—	—	—	—
	RuF_3	RuF_5+I_2, 250 °С	Коричневый порошок	—	—	—	—
Rh	RhF_6	$Rh+F_2$	Черный (темно-красный); твердое	70 (пл.)	—	—	Нестойкое
	$[RhF_5]_4$	RhF_3+F_2 (p, 400 °С)	Темно-красный; твердое	—	Тетрамерное	2,93	—
	RhF_4	$RhCl_3(Br_3)+BrF_3$	Пурпурно-красный; твердое	700 (возг. в F_2)	—	1,1	Бурно разлагается водой
		$RhCl_3+F_2$, 500—600 °С	Красные кристаллы	—	—	—	—
Pd	PdF_4	$Pd[PdF_6]+F_2$, 0,7 Па	Кирпично-красный; твердое	—	—	—	Бурно разлагается водой
	«Трифторид»	PdF_3+BrF_3	Черные кристаллы	—	—	2,88	Разлагается водой
	PdF_2	$Pd[PdF_6]+SeF_4$	Бледно-фиолетовый; твердое	—	Октаэдрическое	2,9	Бинарное парамагнитное соединение, разлагается водой
Ag	AgF_2	$Ag+F_2$	Бесцветные кристаллы	690 (пл.)	—	—	Сильный парамагнетик, разлагается водой, сильный фторирующий агент
	AgF	$Ag+F_2$, 450 °С; Ag_2O+HF	Белый; твердое	435 (пл.)	—	—	Хорошо растворим в воде
	Ag_2F	$AgF+Ag$	Бронзовый; твердое	—	—	—	—
Os	OsF_7	$Os+F_2$, 600 °С, 40 Па	Желтый; твердое	100 (разл.)	Пентаганальная бипирамида	1,08	—
	OsF_6	$Os+F_2$, 300 °С	То же	32,3 (пл.); 46 (разл.)	Октаэдрическое	1,5	Легко разлагается водой
	OsF_5	OsF_6+I_2 (в среде IF_5)	Голубые кристаллы	70 (пл.); 226 (разл.)	—	2,06	При плавлении образуется зеленая жидкость, пары бесцветны
	OsF_4	Восстановление OsF_6	Желтый; твердое	230 (пл.)	—	—	—
Ir	IrF_6	$Ir+F_2$, 270 °С	Желтые кристаллы	43,6 (пл.); 56,4 (разл.)	Октаэдрическое	2,9	Разлагается водой, выделяется озон
	$[IrF_5]_4$	$Ir+F_2$, 380 °С	Желто-зеленые кристаллы	104 (пл.)	—	1,3	
	IrF_3	IrF_6+Ir	Черные кристаллы	—	—	—	—
	IrF_4	IrF_3+BrF_3	Желтые кристаллы	106 (пл.); 180 (возг.)	—	—	—
Pt	PtF_6	$Pt+F_2$, 1000 °С	Темно-красные кристаллы	61,4 (пл.); 69,3 (возг.)	Искаженное октаэдрическое	1,3	Один из наиболее сильных окислителей металлов
	$[PtF_5]_4$	Pt или $PtCl_2+F_2$, 350 °С	Ярко-красный	80 (пл. с разл.)	Тетрамер с фторомостиками	2,05	—
	PtF_4	$Pt+BrF_3$, 180 °С, вакуум	Желтовато-коричневый	300 (возг.); 600 (разл.)	—	—	Диамагнитен
Au	AuF_5	$Au+K_2F_2$; AuF_3+XeF_2	Красно-коричневый	75 (пл.)	—	—	Разлагается водой, диамагнитен
	AuF_3	$Au+F_2$, 350 °С	Оранжевый	500 (разл.)	—	—	Мгновенно разлагается водой

Примечание. Возг. — возгонка; пл. — плавление; кип. — кипение; разл. — разложение; полим. — полиморфный переход.

ТАБЛИЦА 4.42

БИНАРНЫЕ ХЛОРИДЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет, состояние	Температура, °С	Растворимость
Ru	$RuCl_3$	$Ru+Cl_2$, 350—850 °С	Коричневый порошок или черные кристаллы	500 (полим.); 830 (разл. в Cl_2); 460 (в O_2); 220 (в H_2)	Н. р. в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях
	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	Восстановление $RuOHCl_3$	Коричневый порошок	200 (разл.)	Р. в воде, кислотах, щелочах
Rh	$RhCl_3$	$Rh+Cl_2$, >300 °С	Красные кристаллы	680 (пл.); 920 (разл. в Cl_2)	Н. р. в воде
	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	$Rh(OH)_3+HCl$	Красные кристаллы	105 (пл.); 180 (разл.)	Р. в воде
Pd	$(PdCl_2)_n$	$Pd+Cl_2$, 500 °С	Красные кристаллы	680 (пл.); 980 (разл. в Cl_2); 920 (в N_2); 780 (в O_2)	Н. р. в воде, р. в HCl, HNO_3
	$PdCl_2 \cdot nH_2O$	$Pd+HNO_3+HCl$	Темно-красные кристаллы	—	Р. в воде
Ag	AgCl	$Ag^{+}+Cl^{-}$	Белые кристаллы	455 (пл.); 1559 (кип.)	Н. р. в воде (10^{-4} %)
Os	$OsCl_4$	$Os+Cl_2$, 600 °С	Красные кристаллы	—	Разлагается водой
	$OsCl_3$	Восстановление $OsCl_4$	Гигроскопичный порошок	—	Р. в воде
Ir	$IrCl_3$	$Ir+Cl_2$, 450—750 °С	Оливково-зеленый порошок	795 (разл. в Cl_2); 760 (в Ar); 670 (в O_2)	Н. р. в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях
	$IrCl_3 3H_2O$	$Ir(OH)_3+HCl$	Темно-зеленые кристаллы	—	Р. в воде, кислотах
Pt	$PtCl_4$	$Pt+Cl_2$; 250—300 °С; $H_2[PtCl_6]$, 300 °С	Гигроскопичный коричневый порошок	250 (разл. в O_2); 370 (в Cl_2)	Р. в воде (67 %), кислотах, ацетоне
	$PtCl_2$	$Pt+Cl_2$, >300 °С, $H_2[PtCl_2]$, 360—380 °С	Светло-коричневый порошок	580 (разл. в Cl_2)	Н. р. в воде, органических растворителях
Au	$AuCl_3$	$Au+Cl_2$, >143 °С	—	228 (п.)	Р. в воде, кислотах
	AuCl	$AuCl_3$, 260 °С	—	285 (разл.)	Разлагается водой

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

ТАБЛИЦА 4.43

ХЛОРОКОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Температура, °C	Растворимость
Ru	$(NH_4)_2[RuCl_6]$	$RuO_4+HCl+NH_4Cl$	Черный; кристаллическое	360 (разл.)	Сл. р. в воде, р. в кислотах
	$K_2[RuH_2OCl_5]$	$K_4[Ru_2OCl_{10}]+HCl+ +C_2H_5OH$	Темно-красный; кристаллическое	270 (разл.)	Х. р. в воде, кислотах
	$K_4[Ru_2OCl_{10}] \times \times H_2O$	$RuO_4+HCl+KCl$	Темно-коричневый; кристаллическое	>140 (разл.)	Р. в воде
	$K_3[RuCl_6]$	$Ru+Cl_2+KCl$	Темно-красный порошок	475 (полим.); 850 (разл. в Cl_2, Ar), 520 (в O_2)	Х. р. в воде, кислотах
	$K_2[RuCl_6]$	$K_2[RuH_2OCl_5]+HCl+Cl_2$; $Ru+Cl_2+KCl$	Черный; кристаллическое	775 (разл. в Cl_2); 705 (в Ar); 540 (в O_2)	Сл. р. в воде, кислотах
Rh	$K_3[RhCl_6]$	$Rh+KCl+Cl_2$	Рубиновый; кристаллическое	510 (полим.), 855 (разл. в Cl_2, Ar); 710—770 (в O_2)	Х. р. в воде
	$K_2[RhH_2OCl_5]$	$K_3[RhCl_6]+H_2O$	Рубиновый; кристаллическое	240 (разл.)	То же
	$(NH_4)_3[RhCl_6]$	$H_3[RhCl_6]+NH_4Cl$	Красный; кристаллическое	—	»
Pd	$K_2[PdCl_4]$	$H_2[PdCl_4]+KCl$	Золотисто - желтый; кристаллическое	525 (пл.)	Х. р. в воде, сл. р. в спирте
	$K_2[PdCl_6]$	$K_2[PdCl_4]+HCl+Cl_2$	Кирпично - красный; кристаллическое	380—425 (разл.)	Сл. р. в воде, NH_4Cl, спирте, р. в кислотах
	$(NH_4)_2[PdCl_4]$	$H_2[PdCl_4]+NH_4Cl$	Светло - коричневый; кристаллическое	100 (разл.)	Р. в воде, спирте
Os	$K_2[OsCl_6]$	$Os+KCl+Cl_2$; $OsO_4+HCl+C_2H_5OH+ +KCl$	Корнчнево - красный; кристаллическое	>600 (разл.)	Р. в воде, н. р. в спирте
	$(NH_4)_2[OsCl_6]$	Кипячение $OsO_4+HCl+ +FeCl_2$ и осаждение NH_4Cl	Коричнево - красный; кристаллическое	508 (разл.)	Сл. р. в воде
Ir	$K_2[IrCl_6]$	$Ir+Cl_2+KCl$, 500 °C	Черный; кристаллическое	850 (разл. в Cl_2); 780 (в Ar); 680 (в O_2)	Сл. р. в воде
	$K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$	$K_3[IrCl_6]+H_2O$	Светло-зеленый порошок	300 (разл.)	Х. р. в воде
	$K_3[IrCl_6]$	$Ir+Cl_2+KCl$	Олифково - зеленый; кристаллическое	485 (полим.) 935 (разл. в Cl_2); 850 (в Ar); 715—775 (в O_2),	То же
	$(NH_4)_2[IrCl_6]$	$H_2[IrCl_6]+NH_4Cl$	Черный; кристаллическое	440 (разл.)	Сл. р. в воде
Pt	$K_2[PtCl_4]$	$K_2[PtCl_6]+(NH_2= =NH_2)_2SO_4$, 100 °C	Красный; кристаллическое	475 (разл.)	Р. в воде, н. р. в органических растворителях
	$K_2[PtCl_6]$	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O+KCl$; $Pt+KCl+Cl_2$, 500 °C	Желтый; кристаллическое	850 (разл. в Cl_2); 775 (в Ar); 750 (в O_2)	Сл. р. в воде (1,12 % при 20 °C)
	$(NH_4)_2[PtCl_6]$	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O+NH_4Cl$	Бледно-желтый; кристаллическое	215 (разл.)	Сл. р. в воде (0,77 % при 25 °C)
	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$	$Pt+HNO_3+HCl$	Желто-оранжевый	230 (разл.)	Х. р. в воде
Au	$H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$	$Au+Cl_2+HCl$	Желтый; кристаллическое	—	Х. р. в воде, спирте, эфире

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

ТАБЛИЦА 4,44

СУЛЬФАТОКОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Растворимость
Ru	$[Ru_4(SO_4)_6O_2(OH)_4]^{4-}$	$RuO_2 \cdot xH_2O + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$, 170—200 °C	Зеленый	—
	$[Ru_4(SO_4)_6O_6]^{10-}$	$RuO_2 \cdot xH_2O + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$, >200 °C	Бурый	—
	$[Ru_3O(SO_4)_9]^{8-}$	$K_4[Ru_2OCl_{10}] + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$	Зеленый	—
Rh	$[Rh_2O(SO_4)_4(HSO_4)_2]_n^{6n-}$	$Rh_2O_3 \cdot xH_2O + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$, 200 °C	Желтый	—
	$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	$Rh_2O_3 \cdot xH_2O + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$, $t_{комп}$	Желтый сульфат	—
	$[Rh(SO_4)_2(OH)H_2O]_n^{2n-}$	$Rh_2O_3 \cdot xH_2O + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$, 170—200 °C	Зеленый	—
	$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	Выпаривание досуха водного раствора желтого сульфата	Красный сульфат	—
Pd	$PdSO_4$	$PdO \cdot xH_2O$ или Pd, или $K_2[PdCl_4]$, или $K_2[Pd(NO_2)_4]$ } $+N_2SO_4$, $t_{кип}$	Темно-красный	Н. р. в конц. H_2SO_4
	$PdSO_4 \cdot 2H_2O$	$Pd + H_2SO_4 + HNO_3$	Красновато - коричневый; кристаллическое	Р. в воде
	$PdSO_4 \cdot H_2O$	$Pd(NO_3)_2 + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$	Оливково - зеленый; кристаллическое	»
Ir	$(NH_4)_4[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]$	$(NH_4)_3[IrCl_6] + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$, 280—300 °C	Зеленый; кристаллическое	Р. в воде, H_2SO_4
	$K_{10}[Ir_3O(SO_4)_9]$	$K_3[IrCl_6] + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$, 280—300 °C	Сине-зеленый; кристаллическое	Р. в воде, H_2SO_4
	$K_4[Ir_3O(SO_4)_6(H_2O_3)]$	$K_{10}[Ir_3O(SO_4)_9] + H_2O$, 300 °C	Зеленый; кристаллическое	Р. в воде
Pt	$H_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$	$Pt + H_2SO_4$; $H_2[PtCl_6] + H_2SO_4$; $PtS_2 + HNO_3$	—	Р. в воде, H_2SO_4
	$H[PtSO_4(OH)_2H_2O]$	$H_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2] + H_2O$	—	—
Ag	Ag_2SO_4	$AgNO_3 + Na_2SO_4$; $Ag + H_2SO_4$	Бесцветные; ромбические кристаллы	Сл. р. в воде
Au	$H[Au(SO_4)_2]$	$Au(OH)_3 + \underset{(конц.)}{H_2SO_4}$	—	—

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

ТАБЛИЦА 4,45

НИТРОКОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Растворимость
Ru	$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] \times 2H_2O$	—	Оранжевый; кристаллическое	Р. в воде, ацетоне, спирте
Rh	$Na_3[Rh(NO_2)_6]$	$RhCl_3 \cdot 3H_2O + NaNO_2$	Белый; кристаллическое	Р. в воде (40 % при 25 °C) 100 г в 100 мл воды при 100 °C
	$Na(NH_4)_2[Rh(NO_2)_6]$	$Na_3[Rh(NO_2)_6] + NH_4Cl$	Белый; кристаллическое	Р. в воде (0,216 % при 25 °C), соль калия и смешанные соли сл. р. в воде
Pd	$K_2[Pd(NO_2)_4]$	$K_2[PdCl_4] + KNO_2$	Светло-желтый; призматические кристаллы	Х. р. в воде

Продолжение табл. 4.45

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Растворимость
Os	$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \times 2H_2O$	$Na_2[OsCl_6]+NaNO_2$, без доступа воздуха	Желтый; кристаллическое	Р. в воде
Ir	$Na_3[Ir(NO_2)_6]$	—	Белый; кристаллическое	Х. р. в воде
	$K_3[Ir(NO_2)_6]$	$H_2[IrCl_6]+KNO_2$		Сл. р. в воде, н. р. в спирте, эфире
Pt	$K_2[Pt(NO_2)_4]$	$K_2[PtCl_4]+KNO_2$	Бесцветное; кристаллическое	Х. р. в воде, н. р. в спирте, эфире
	$K_2[Pt(NO_2)_6]$	$[PtCl_4]^{2-}$ или $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ } $+HNO_3$	Бесцветное; кристаллическое	—

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

ТАБЛИЦА 4.46

КОМПЛЕКСНЫЕ АММИАКАТЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	$t_{разл}$, °C	Растворимость
Ru	$[Ru_3O_2(NH_3)_4]Cl_6 \cdot 4H_2O$	$RuCl_3 \cdot nH_2O+NH_3$	Красный; кристаллическое	—	Х. р. в воде
	$[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$	$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}+NH_2—NH_2$ или NaN_3	Красный; кристаллическое	—	Р. в воде, диметилсульфоксиде
Rh	$[RhCl_3(NH_3)_3]$	$RhCl_6^{3-}+NH_3+NH_4Cl+$ $+CH_3COOH$	Светло-желтый; кристаллическое	—	Сл. р. в воде (0,05 %)
	$[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$	$RhCl_3 \cdot 3H_2O+NH_4Cl+NH_3$	Желтоватый; кристаллическое	200	Р. в воде (0,83 %), в 10 % HCl (0,001 %)
	$[Rh(NH_3)_6]Cl_2$	—	—	—	—
Pd	$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$	$H_2[PdCl_4]+NH_3$	Розовый; кристаллическое	—	Сл. р. в воде
	Транс-$[PdCl_2(NH_3)_2]$	$[Pd(NH_3)_4]^{2+}+HCl$	Желто - оранжевый; кристаллическое	260	—
	Цис-$[PdCl_2(NH_3)_2]$	$Na_2[PdCl_4]+NH_4CH_3COO$ (р-р в спирте)	Желто - коричневый; кристаллическое	332	Р. в воде (0,269 %)
	$[Pd(NH_3)_4Cl_2]$	$[PdCl_2(NH_3)_2]+NH_3$	Бесцветное; кристаллическое	185	Х. р. в воде
Os	$[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$	$[OsO_2(OH)_4]^{2-}+NH_4Cl$, NaOH	Светло-желтый; кристаллическое	—	Сл. р. в воде, н. р. в NH_4Cl, спирте
Ir	$[IrCl(NH_3)_5]Cl_2$	$IrCl_3 \cdot H_2O+NH_3$, p, t	Светло-желтый; кристаллическое	—	Р. в воде (0,066 %) при 13,8 °C
Pt	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	$[PtCl_4]^{2-}+[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	Темно-зеленый; кристаллическое	290	Н. р. в воде
	Цис-$[PtCl_2(NH_3)_2]$	$[PtCl_4]^{2-}+CH_3COONH_4$	Ярко-желтый; кристаллическое	280	Р. в воде (0,2523 %)

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

ТАБЛИЦА 4.47

ЦИАНОКОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Растворимость
Ru	$K_4[Ru(CN)_6]$	$K_2[Ru(H_2O)Cl_5]+KCN$	Бесцветное; кристаллическое	Х. р. в воде, кислотах, щелочах

Продолжение табл. 4.47

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Растворимость
Rh	$K_3[Rh(CN)_6]$	$Rh(OH)_3 \cdot nH_2O + KCN$, Ar	Бесцветное; кристаллическое	Х. р. в воде, кислотах, щелочах
Pd	$K_4[Pd(CN)_4]$	$K_2[Pd(CN)_4] + Na^{\circ}$, NH_3 (ж)	Желтый; кристаллическое	Р. в воде
	$K_2[Pd(CN)_4] \cdot nH_2O$, где $n=1,3$	$PdCl_2 \cdot nH_2O + KCN$	Бесцветное; кристаллическое	Х. р. в воде
Os	$K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$	$(NH_4)_2[OsCl_6] + KCN$, сплав $K_2[OsO_4] + KCN$, t	То же »	То же »
Ir	$K_3[Ir(CN)_6]$	$(NH_4)_3[IrCl_6] + KCN$, сплав	»	Р. в воде
Pt	$K_2[Pt(CN)_4]$	$K_2[PtCl_4] + KCN$, сплав	»	Х. р. в воде
Ag	$K[Ag(CN)_2]$	$Ag + O_2 + KCN$	Бесцветное; кристаллическое	Р. в воде
Au	$K[Au(CN)_2]$	$Au + O_2 + KCN$	Желтый; кристаллическое	Х. р. в воде
	$K[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$	—	Бесцветный; кристаллическое	Р. в воде
	$H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$	—	То же	Х. р. в воде, спирте, эфире

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

ТАБЛИЦА 4.48

КАРБОНИЛЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	Температура, °С	Растворимость
Ru	$Ru(CO)_5$	$Ru + CO$, 20 Па	Бесцветная жидкость	—22 (пл.)	Н. р. в воде, р. в органических растворителях
	$Ru_3(CO)_{12}$	$Ru(C_5H_7O_2)_3 + H_2 + CO$, 140—160 °С, 20 Па	Оранжевый; кристаллическое	154 (пл.)	Н. р. в воде, спирте, ацетоне
Rh	$Rh_2(CO)_8$	$Rh + CO$, 200 °С, p	Желтый; кристаллическое	76 (пл.)	Разлагается водой, р. в органических растворителях
	$Rh_6(CO)_{16}$	$RhCl_3 \cdot 3H_2O + CO$, 150 °С	Черные чешуйки	220 (разл.) в CO	—
Os	$Os(CO)_5$	$OsI_3 + CO$, 150—300 °С, Cu, Ag, 20—30 Па	Бесцветная жидкость	—15 (пл.)	Р. в органических растворителях
	$Os_3(CO)_{12}$	$OsO_4 + CO$, 150 °С, метанол, 10 Па	Желтый; кристаллическое	224 (пл.)	Р. в углеводородах
Ir	$Ir_2(CO)_8$	$IrCl_3 + CO$, 200 °С, Cu	Желто-зеленый; кристаллическое	150 (возг.)	Р. в эфире, спирте, н. р. в воде
	$Ir_4(CO)_{12}$	$IrCl_3 \cdot 3H_2O + CO$, 60 °С, метанол, 5 Па	Желтый; кристаллическое	210 (возг. в CO)	Р. в циклогексане, н. р. в воде
Pt	$[Pt(CO)_2]_x$	$K_2[PtBr_4] + CO + HBr$, 80 °С	Темно-вишневый; аморфное	—	Р. в кетонах, аминах

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

ТАБЛИЦА 4.49

НИТРОЗОКОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	$t_{разл}$, °С	Растворимость
Ru	$K_2[RuNOCl_5]$	$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] + HCl + KCl$	Темно-красный; кристаллическое	440	Р. в воде, HCl, н. р. в спирте

Металл	Соединение	Способ получения	Цвет; состояние	$t_{разл}$, °C	Растворимость
Ru	$[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$	RuO_4+HNO_3+NO	Красно-бурый; твердое	—	Р. в воде и кислотах
	$[RuNO(NO_2)_2(NH_3)_2OH]$	$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]+NH_3$	Желтый; кристаллическое	200	Н. р. в спирте, эфире, воде
	$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] \times 2H_2O$	$[RuCl_6]^{2-}+NaNO_2$	Оранжевый; кристаллическое	200	Р. в воде, ацетоне, спирте
	$(NH_4)_2[RuNOCl_5]$	$Ru(III)+HNO_3+HCl+NH_4Cl$	Малиново-красный; кристаллическое	320	Р. в воде (5%)
	$RuNO(OH)_3 \cdot 2H_2O$	$[RuNOCl_5]^{2-}+OH^-$	Черно-коричневый; аморфное	250	Н. р. в воде
Os	$K_2[OsNOCl_5]$	$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O + KCl + HCl$	Красный; кристаллическое	440	Р. в воде, HCl, н. р. в спирте
	$(NH_4)_2[OsNOCl_5]$	$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O + NH_4Cl + HCl$	Вишневый; кристаллическое	290	Н. р. в спирте, ацетоне, воде
	$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \times 2H_2O$	$Na_2[OsCl_6]+NaNO_2$	Желтый; кристаллическое	180	Р. в воде, спирте, ацетоне

Примечание. Принятые сокращения см. в табл. 4.38.

4.13. Коррозионная стойкость

Высокая коррозионная стойкость благородных металлов позволяет применять их в самых жестких условиях работы. Благородные металлы отличаются высокой стойкостью против действия кислот, щелочей, солей и газов. Если расположить эти металлы в порядке понижения относительной коррозионной стойкости в кислотах, щелочах и окислителях, получим следующий ряд: иридий, рутений, родий, осмий, золото, платина, палладий и серебро [9, 280]. В табл. 4.50 приведены данные по коррозионной стойкости благородных металлов [9]. При нагревании на воздухе платина, золото и серебро практически не окисляются. Сравнительно легко окисляются осмий, рутений и иридий. Эти металлы обра-

ТАБЛИЦА 4.50

КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Условные обозначения: А — весьма устойчив (коррозия отсутствует); Б — устойчив (слабо подвержен коррозии); В — мало устойчив (подвержен коррозии); Г — не устойчив (быстро корродирует)

Коррозионная среда	t, °C	Металлы							
		Ag	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Серная кислота концентрированная	18	В	А	А	А	А	А	А	А
То же	100	Г	А	А	А	Б	А	А	А
»	250	Г	А	А	А	В	Б	А	Б
Надсерная кислота	18	—	А	А	А	—	—	А	—
Селеновая кислота (d=1,4)	18	—	А	—	—	В	—	—	А
То же	100	—	А	—	—	Г	—	—	В
Азотная кислота 0,1 н.	18	Б	А	А	А	А	—	А	А
Азотная кислота 1 н.	18	В	А	А	А	Б	—	А	А
Азотная кислота 2 н.	18	Г	А	А	А	В	Б	А	А
Азотная кислота 70 %-ная	18	Г	А	А	А	Г	В	А	А
То же	100	Г	А	А	А	Г	Г	А	А
Азотная кислота дымящая	18	Г	Б	А	А	Г	Г	А	А
Соляная кислота 36 %-ная	18	В	А	А	А	А, Б	А	А	А
То же	100	Г	А	А	А	Б	В	А	Б
Царская водка	18	В	Г	А	А	Г	Г	А	Г
То же	$t_{кип}$	Г	Г	А, Б	А, Б	Г	Г	А	Г
Фосфорная кислота	100	—	А	А	А	Б	Г	А	А
Плавиковая кислота 40 %-ная	18	В	А	А	А	А	А	А	А
Хлорная кислота	18—100	—	—	—	—	А В	—	—	А В
Бромистоводородная кислота (d=1,7)	18	—	А	А	Б	Г	А	А	Б
То же	100	—	—	А	В	Г	Г, В	А	Г
Йодистоводородная кислота (d=1,75)	18	—	А	А	А	Г	Б	А	А
То же	100	—	А	А	А	Г	В	А	Г

Продолжение табл. 4.50

Коррозионная среда	t, °C	Металлы							
		Ag	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Органические кислоты	18	А	А	А	А	А	А	А	А
То же	100	—	—	—	—	—	—	—	—
Раствор HCN в присутствии кислорода	—	—	В	—	—	—	—	—	—
Фтор	18—	—	А	—	—	—	—	—	В
»	100	—	—	—	—	—	—	—	—
Хлор сухой	18	—	Б	А	А	В	А	А	Б
Хлор влажный, хлорная вода	18	—	Г	А	А	Г	В	А	Б
Иод	18	—	Б	А	Б	Б	Б	А	А
Иод (раствор в иоднстом калии)	18	—	Г	А, В	Б, В	В	—	А	—
Иод (раствор в спирте)	18	—	В	Б	Б	Б	—	А	А
Бром жидкнй сухой	18	—	Г	А	А	Г	Г	А	В
Бром жидкий влажный	18	—	Г	А	А	Г	Б	А	В
Бромная вода	18	—	Г	Б	—	Б	Б	—	А
Раствор NaClO	18	—	—	Г	Б	В	Г	А	А
То же	100	—	—	Г	Б	Г	Г	Б	А
Раствор $FeCl_3$	18	—	Б	А	А	В	В	А	—
То же	100	—	—	А	А	Г	Г	А	—
Раствор $HgCl_2$	100	—	—	В	А	А	А	А	А
Раствор $CuSO_4$	100	—	А	А	А	А	А	А	А
Раствор $Al_2(SO_4)_3$	100	—	—	А	А	А	—	А	А
Раствор $CuCl_2$	100	—	—	А	А	Б	—	А	А
Раствор KCN	18	—	Г	—	—	В	—	—	А
То же	100	—	Г	—	—	Г	—	—	В
Сера	100	—	А	А	А	А	А	А	А
Сероводород влажный	18	—	А	А	А	А	А	А	А
Сернистый натрий в присутствии кнслорода	18	—	Г	—	—	—	—	—	—
Ртуть	18	—	Г	—	—	—	—	—	—
Аммиак в растворе	18	А	А	А	А	А	А	А	А
Едкий натр в растворе	18	А	А	А	А	А	А	А	А
Едкий натр расплавленный	—	А	А	В	Б	Б	В	Б	Б
Перекись натрия расплавленная	—	А	Г	В	Б	Г	В	В	Г
Углекислый натрий расплавленный	—	А	А	Б	Б	Б	Г	А	А
Азотнокислый натрий расплавленный	—	Г	А	А	А	В	Г	А	А
Сернокислый натрий расплавленный	—	Г	А	Б	В	В	Б	А	Б
Уксусная кислота, ледяная	100	—	А	А	А	—	А	А	А

зуют стойкне окнслы, обладающие высокой упругостью паров, поэтому при высокнх температурах наблюдается нх испарение, что следует учитывать при разработке техиологнческнх схем обработки. Палладий устойчнв на воздухе даже при повышенных температурах. Палладий не корродирует и не тускнеет в атмосфере сероводорода [281]. Следует отметить, что химическая активность компактных металлов, полученных плавленнем, снльно отлнчается от губчатых аффинированных и порошковых металлов. Большинство компактных платиновых металлов плохо растворимы в кислотах и их смесях даже прн нагреве. Компактные родий, ирндий, осмий и рутений не растворяются в кислотах и в кипящей царской водке. В мелкодисперсном состоянии родий растворяется в горячей серной кислоте и царской водке [282]. Иридий, осмий и рутений можно перевестн в раствор электрохимическим растворением переменным током [283] или путем дополнительных сплавлений с некоторыми неорганнческими реагентамн. Платнна растворяется в кипящей серной кислоте и царской водке [282]. Палладий в отличие от других металлов платиновой группы растворяется в азотной кислоте. Кипящая серная кислота окисляет мелкодисперсный осмий с образованием тетраоксида осмия и сернистого газа [282].

4.14. Электрохимические и адсорбционные свойства

Важнейшая электрохнмическая характернстнка — электродный потенцнл металла в растворе нлн расплаве, содержащем ионы этого металла [284]. Эта величина определяет термодинамнческую устойчнвость металла, т. е. условия, при которых возможен переход ионов через граннцу металл — раствор или металл — расплав. Так как в водных растворах в электродных равновесиях могут участвовать ионы H^+ и OH^-, то значения равновесных потенциалов E_0 могут зависеть от pH. Наглядное представление об областях термоднамнческой устойчивости дают диаграммы pH — потенциал (диаграммы Пурбе). Данные для построения этих диаграмм приведены в табл. 4.51—4.58 [285]. На рис. 4.37

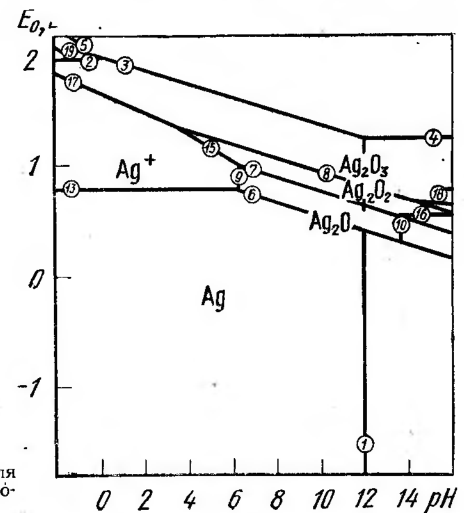


Рис. 4.37. Диаграмма Пурбе для серебра (цифры соответствуют номеру линии в табл. 4.52)

ТАБЛИЦА 4.51

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ СЕРЕБРА

Номер линии (см. рис. 4.37)	Равновесная реакция	Уравнение линии (см. рис. 4.37)
1	$AgO^- + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + H_2O$	$\lg[AgO^-]/[Ag^+] = -24,04 + 2\ pH$
2	$Ag^{2+} + e \rightleftarrows Ag^+$	$E_0 = -1,980 + 0,0591 \lg[Ag^{2+}]/[Ag^+]$
3	$AgO^+ + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Ag^+ + H_2O$	$E_0 = 1,998 - 0,06591\ pH + 0,0295 \lg[AgO^+]/[Ag^+]$
4	$AgO^+ + 2e \rightleftarrows AgO^-$	$E_0 = 1,288 + 0,0295 \lg[AgO^+]/[AgO^-]$
5	$AgO^+ + 2H^+ + e \rightleftarrows Ag^{2+} + H_2O$	$E_0 = 2,016 - 0,1182\ pH + 0,0591 \lg[AgO^+]/[Ag^{2+}]$
6	$Ag_2O + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ag + H_2O$	$E_0 = 1,173 - 0,0591\ pH$
7	$2AgO + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$	$E_0 = 1,398 - 0,0591\ pH$
8	$Ag_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2AgO + H_2O$	$E_0 = 1,569 - 0,0591\ pH$
9	$Ag_2O + 2H^+ \rightleftarrows 2Ag^+ + H_2O$	$\lg[Ag^+] = 6,33 - pH$
10	$2AgO^- + 2H^+ \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$	$\lg[AgO^-] = -17,72 + pH$
11	$AgO + 2H^+ \rightleftarrows Ag^{2+} + H_2O$	$\lg[Ag^{2+}] = -3,53 - 2\ pH$
12	$Ag_2O_3 + 2H^+ \rightleftarrows 2AgO^+ + H_2O$	$\lg[AgO^+] = -11,10 - pH$
13	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	$E_0 = 0,799 + 0,0591 \lg[Ag^+]$
14	$AgO^- + 2H^+ + e \rightleftarrows Ag + H_2O$	$E_0 = 2,220 - 0,1182\ pH + 0,0591 \lg[AgO^-]$
15	$AgO + 2H^+ + e \rightleftarrows Ag^+ + H_2O$	$E_0 = 1,772 - 0,1182\ pH - 0,0591 \lg[Ag^+]$
16	$AgO + e \rightleftarrows AgO^-$	$E_0 = 0,351 - 0,0591 \lg[AgO^-]$
17	$Ag_2O_3 + 6H^+ + 4e \rightleftarrows 2Ag^+ + 3H_2O$	$E_0 = 1,670 - 0,0886\ pH - 0,0295 \lg[Ag^+]$
18	$Ag_2O_3 + 2H^+ + 4e \rightleftarrows 2AgO^- + H_2O$	$E_0 = 0,960 - 0,0295\ pH - 0,0295 \lg[AgO^-]$
19	$Ag_2O_3 + 6H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ag^{3+} + 3H_2O$	$E_0 = 1,360 - 0,1773\ pH - 0,0591 \lg[Ag^{2+}]$

ТАБЛИЦА 4.52

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ЗОЛОТА

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
1	$H_3AuO_3 + 3H^+ \rightleftarrows Au^{3+} + 3H_2O$	$\lg[H_3AuO_3]/[Au^{3+}] = -3,43 + 3\ pH$
2	$H_2AuO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_3AuO_3$	$\lg[H_2AuO_3^-]/[H_3AuO_3] = -11,74 + pH$
3	$HAuO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2AuO_3^-$	$\lg[HAuO_3^{2-}]/[H_2AuO_3^-] = -13,35 + pH$
4	$AuO_3^{3-} + H^+ \rightleftarrows HAuO_3^{2-}$	$\lg[AuO_3^{3-}]/[HAuO_3^{2-}] = -15,99 + pH$
5	$Au^{3+} + 2e \rightleftarrows Au^+$	$E_0 = 1,401 + 0,0295 \lg[Au^{3+}]/[Au^+]$
6	$H_3AuO_3 + 3H^+ + 2e \rightleftarrows Au^+ + 3H_2O$	$E_0 = 1,502 - 0,0886\ pH + 0,0295 \lg[H_3AuO_3]/[Au^+]$
7	$H_2AuO_3^- + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Au + 3H_2O$	$E_0 = 1,849 - 0,1182\ pH + 0,0295 \lg[H_2AuO_3^-]/[Au^+]$

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
8	$HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 2e \rightleftarrows Au^+ + 3H_2O$	$E_0 = 2,243 - 0,1477\ pH + 0,0295 \lg[HAuO_3^{2-}]/[Au^+]$
9	$Au_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Au + 3H_2O$	$E_0 = 1,457 - 0,0591\ pH$
10	$2AuO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Au_2O_3 + H_2O$	$E_0 = 2,630 - 0,0591\ pH$
11	$Au_2O_3 + 6H^+ \rightleftarrows 2Au^{3+} + 3H_2O$	$\lg[Au^{3+}] = -2,08 - 3\ pH$
12	$2H_3AuO_3 \rightleftarrows Au_2O_3 + 3H_2O$	$\lg[H_3AuO_3] = -5,53$
13	$2H_2AuO_3^- + 2H^+ \rightleftarrows Au_2O_3 + 3H_2O$	$\lg[H_2AuO_3^-] = -17,24 + pH$
14	$2HAuO_3^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows Au_2O_3 + 3H_2O$	$\lg[HAuO_3^{2-}] = -30,59 + 2\ pH$
15	$Au^+ + e \rightleftarrows Au$	$E_0 = 1,692 + 0,0591 \lg[Au^+]$
16	$Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au$	$E_0 = 1,498 + 0,0197 \lg[Au^{3+}]$
17	$H_3AuO_3 + 3H^+ + 3e \rightleftarrows Au + 3H_2O$	$E_0 = 1,565 - 0,0591\ pH + 0,0197 \lg[H_3AuO_3]$
18	$H_2AuO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows Au + 3H_2O$	$E_0 = 1,796 - 0,0788\ pH + 0,0197 \lg[H_2AuO_3^-]$
19	$HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 3e \rightleftarrows Au + 3H_2O$	$E_0 = 2,059 - 0,0985\ pH + 0,0197 \lg[HAuO_3^{2-}]$
20	$AuO_2 + 4H^+ + e \rightleftarrows Au^{3+} + 2H_2O$	$E_0 = 2,507 - 0,2346\ pH - 0,0591 \lg[Au^{3+}]$
21	$AuO_2 + H_2O + H^+ + e \rightleftarrows H_3AuO_3$	$E_0 = 2,305 - 0,0591\ pH - 0,0591 \lg[H_3AuO_3]$
22	$AuO_2 + H_2O + e \rightleftarrows H_2AuO_3^-$	$E_0 = 1,611 - 0,0591 \lg[H_2AuO_3^-]$
23	$AuO_2 + H_2O + e \rightleftarrows HAuO_3^{2-} + H^+$	$E_0 = 0,822 + 0,0591\ pH - 0,0591 \lg[HAuO_3^{2-}]$

ТАБЛИЦА 4.53

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ РУТЕНИЯ

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
1	$HRuO_5^- + H^+ \rightleftarrows H_2RuO_5$	$\lg[HRuO_5^-]/[H_2RuO_5] = -11,22 + pH$
2	$RuO_4^{2-} + 8H^+ + 4e \rightleftarrows Ru^{2+} + 4H_2O$	$E_0 = 1,563 - 0,1182\ pH + 0,0148 \lg[RuO_4^{2-}]/[Ru^{2+}]$
3	$RuO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Ru^{2+} + 4H_2O$	$E_0 = 1,368 - 0,0945\ pH + 0,0118 \lg[RuO_4^-]/[Ru^{2+}]$
4	$H_2RuO_5 + 8H^+ + 6e \rightleftarrows Ru^{2+} + 5H_2O$	$E_0 = 1,307 - 0,0788\ pH + 0,0098 \lg[H_2RuO_5]/[Ru^{2+}]$
5	$RuO_4^- + e \rightleftarrows RuO_4^{2-}$	$E_0 = 0,590 + 0,0591 \lg[RuO_4^-]/[RuO_4^{2-}]$

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
6	$H_2RuO_5 + e \rightleftarrows RuO_4^- + H_2O$	$E_0 = 1{,}001 + 0{,}0591 \lg[H_2RuO_5]/ /[RuO_4^-]$
7	$HRuO_5^- + H^+ + e \rightleftarrows RuO_4^- + H_2O$	$E_0 = 1{,}660 — 0{,}0591\ pH + +0{,}0591 \lg [HRuO_5^-]/[RuO_4^-]$
8	$Ru_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Ru + 3H_2O$	$E_0 = 0{,}738 — 0{,}0591\ pH$
9	$2RuO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Ru_2O_3 + H_2O$	$E_0 = 0{,}937 — 0{,}0591\ pH$
10	$RuO_4 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows RuO_2 + 2H_2O$	$E_0 = 1{,}387 — 0{,}0591\ pH$
11	$H_2RuO_5 \rightleftarrows RuO_4 + H_2O$	$\lg[H_2RuO_5] = —0{,}88$
12	$HRuO_5^- + H^+ \rightleftarrows RuO_4 + H_2O$	$\lg [HRuO_5^-] = —12{,}10 + pH$
13	$Ru^{2+} + 2e \rightleftarrows Ru$	$E_0 = 0{,}455 + 0{,}0295 \lg[Ru^{2+}]$
14	$RuO_4^- + 8H^+ + 6e \rightleftarrows Ru + 4H_2O$	$E_0 = 1{,}193 — 0{,}0788\ pH + +0{,}0098 \lg [RuO_4^{2-}]$
15	$Ru_2O_3 + 6H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ru^{2+} + 3H_2O$	$E_0 = 1{,}304 — 0{,}1773\ pH — —0{,}0591 \lg[Ru^{2+}]$
16	$RuO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Ru^{2+} + 2H_2O$	$E_0 = 1{,}120 — 0{,}1182\ pH — —0{,}0295 \lg[Ru^{2+}]$
17	$2RuO_4^{2-} + 10H^+ + 6e \rightleftarrows \rightleftarrows Ru_2O_3 + 5H_2O$	$E_0 = 1{,}649 — 0{,}0985\ pH + +0{,}0197 \lg [RuO_4^{2-}]$
18	$RuO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows RuO_2 + 2H_2O$	$E_0 = 2{,}005 — 0{,}1182\ pH + +0{,}0295 \lg [RuO_4^{2-}]$
19	$RuO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows RuO_2 + 2H_2O$	$E_0 = 1{,}533 — 0{,}0788\ pH + +0{,}0197 \lg [RuO_4^-]$
20	$H_2RuO_5 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows \rightleftarrows RuO_2 + 3H_2O$	$E_0 = 1{,}400 — 0{,}0591\ pH + +0{,}0148 \lg [H_2RuO_5]$
21	$RuO_4 + e \rightleftarrows RuO_4^-$	$E_0 = 0{,}950 — 0{,}0591 \lg [RuO_4^-]$

ТАБЛИЦА 4.54

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ОСМИЯ

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
1	$HOsO_5^- + H^+ \rightleftarrows H_2OsO_5$	$\lg [HOsO_5^-]/[H_2OsO_5] = —10{,}00 + pH$
2	$OsO_5^{2-} + H^+ \rightleftarrows HOsO_5^-$	$\lg [OsO_5^{2-}]/[HOsO_5^-] —14{,}50 + pH$
3	$H_2OsO_5 + 2e \rightleftarrows OsO_4^{2-} + H_2O$	$E_0 = 0{,}418 + +0{,}0295 \lg[H_2OsO_5]/[OsO_4^{2-}]$

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
4	$HOsO_5^- + H^+ + 2e \rightleftarrows OsO_4^{2-} + H_2O$	$E_0 = 0{,}714 — 0{,}0295\ pH + +0{,}0295 \lg [HOsO_5^-]/[OsO_4^{2-}]$
5	$OsO_5^{2-} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows OsO_4^{2-} + H_2O$	$E_0 = 1{,}142 — 0{,}0591\ pH + +0{,}0295 \lg [OsO_5^{2-}]/[OsO_4^{2-}]$
6	$OsO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows Os + 2H_2O$	$E_0 = 0{,}687 — 0{,}0591\ pH$
7	$OsO_4 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows OsO_2 + 2H_2O$	$E_0 = 1{,}005 — 0{,}0591\ pH$
8	$H_2OsO_5 \rightleftarrows OsO_4 + H_2O$	$\lg[H_2OsO_5] = —0{,}55$
9	$HOsO_5^- + H^+ \rightleftarrows OsO_4 + H_2O$	$\lg [HOsO_5^-] = —10{,}55 + pH$
10	$OsO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \rightleftarrows Os + 4H_2O$	$E_0 = 0{,}994 — 0{,}0788\ pH + +0{,}0098 \lg [OsO_4^{2-}]$
11	$H_2OsO_5 + 8H^+ + 8e \rightleftarrows Os + 5H_2O$	$E_0 = 0{,}850 — 0{,}0591\ pH + +0{,}0074 \lg[H_2OsO_5]$
12	$OsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows OsO_2 + 2H_2O$	$E_0 = 1{,}607 — 0{,}1182\ pH + +0{,}0295 \lg [OsO_4^{2-}]$
13	$H_2OsO_5 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows \rightleftarrows OsO_2 + 3H_2O$	$E_0 = 1{,}013 — 0{,}0591\ pH + +0{,}0148 \lg[H_2OsO_5]$
14	$OsO_4 + 2e \rightleftarrows OsO_4^{2-}$	$E_0 = 0{,}402 — 0{,}0295 \lg [OsO_4^{2-}]$
15	$H_2OsO_5 \rightleftarrows OsO_4 + H_2O$	$\lg p_{OsO_4}/[H_2OsO_5] = —1{,}50$
16	$HOsO_5^- + H^+ \rightleftarrows OsO_4 + H_2O$	$\lg p_{OsO_4}/[HOsO_5^-] = 8{,}50 — pH$
17	$OsO_5^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows OsO_4 + H_2O$	$\lg p_{OsO_4}/[OsO_5^{2-}] = 22{,}99 — 2\ pH$
18	$OsO_4 + 2e \rightleftarrows OsO_4^{2-}$	$E_0 = 0{,}463 + 0{,}0295 \lg p_{OsO_4}/ /[OsO_4^{2-}]$
19	$OsO_4 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows OsO_2 + 2H_2O$	$E_0 = 1{,}035 — 0{,}0591\ pH + +0{,}0148 \lg p_{OsO_4}$

ТАБЛИЦА 4.55

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ РОДИЯ

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
1	$Rh^{2+} + e \rightleftarrows Rh^+$	$E_0 = 0{,}600 + 0{,}0591 \lg[Rh^{2+}]/[Rh^+]$
2	$RhO_4^{2} + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Rh^+ + 4H_2O$	$E_0 = 1{,}717 — 0{,}0946\ pH + +0{,}0118 \lg [RhO_4^{2-}]/[Rh^+]$
3	$Rh^{3+} + e \rightleftarrows Rh^{2+}$	$E_0 = 1{,}198 + 0{,}0591 \lg[Rh^{3+}]/[Rh^{2+}]$

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
4	$RhO_4^{2-}+8H^{+}+4e\rightleftarrows Rh^{2+}+4H_2O$	$E_0=1{,}995-0{,}1182\ pH+$ $+0{,}0148\lg[RhO_4^{2-}]/[Rh^{2+}]$
5	$RhO_4^{2-}+8H^{+}+3e\rightleftarrows Rh^{3+}+4H_2O$	$E_0=2{,}261-0{,}1576\ pH+$ $+0{,}0197\lg[RhO_4^{2-}]/[Rh^{3+}]$
6	$Rh_2O+2H^{+}+2e\rightleftarrows 2Rh+H_2O$	$E_0=0{,}796-0{,}0591\ pH$
7	$2RhO+2H^{+}+2e\rightleftarrows Rh_2O+H_2O$	$E_0=0{,}882-0{,}0591\ pH$
8	$Rh_2O_3+4H^{+}+4e\rightleftarrows Rh_2O+2H_2O$	$E_0=0{,}877-0{,}0591\ pH$
9	$Rh_2O_3+2H^{+}+2e\rightleftarrows 2RhO+H_2O$	$E_0=0{,}871-0{,}0591\ pH$
10	$2RhO_2+2H^{+}+2e\rightleftarrows Rh_2O_3+H_2O$	$E_0=1{,}730-0{,}0591\ pH$
11	$Rh_2O+2H^{+}\rightleftarrows 2Rh^{+}+H_2O$	$\lg[Rh^{+}]=3{,}31-pH$
12	$Rh_2O_3+6H^{+}\rightleftarrows 2Rh^{3+}+3H_2O$	$\lg[Rh^{3+}]=2{,}56-3\ pH$
13	$Rh^{+}+e\rightleftarrows Rh$	$E_0=0{,}600+0{,}0591\lg[Rh^{+}]$
14	$Rh^{+}+2e\rightleftarrows Rh$	$E_0=0{,}600+0{,}0295\lg[Rh^{2+}]$
15	$Rh^{3+}+3e\rightleftarrows Rh$	$E_0=0{,}799+0{,}0197\lg[Rh^{3+}]$
16	$2Rh^{2+}+H_2O+2e\rightleftarrows Rh_2O+2H^{+}$	$E_0=0{,}396+0{,}0591\ pH+$ $+0{,}0591\lg[Rh^{2+}]$
17	$2Rh^{3+}+H_2O+4e\rightleftarrows Rh_2O+2H^{+}$	$E_0=0{,}801+0{,}0295\ pH+$ $+0{,}0295\lg[Rh^{3+}]$
18	$Rh_2O_3+6H^{+}+4e\rightleftarrows 2Rh^{+}+3H_2O$	$E_0=0{,}975-0{,}0886\ pH+$ $+0{,}0295\lg[Rh^{+}]$
19	$Rh_2O_3+6H^{+}+2e\rightleftarrows 2Rh^{2+}+3H_2O$	$E_0=1{,}349-0{,}1773\ pH-$ $-0{,}0591\lg[Rh^{2+}]$
20	$RhO_2+4H^{+}+e\rightleftarrows Rh^{3+}+2H_2O$	$E_0=1{,}881-0{,}2364\ pH-$ $-0{,}0591\lg[Rh^{3+}]$
21	$2RhO_4^{2-}+10H^{+}+6e\rightleftarrows Rh_2O_3+$ $+5H_2O$	$E_0=2{,}211-0{,}0985\ pH+$ $+0{,}0197\lg[RhO_4^{2-}]$
22	$RhO_4^{2-}+4H^{+}+2e\rightleftarrows RhO_2+2H_2O$	$E_0=2{,}452-0{,}1182\ pH+$ $+0{,}0197\lg[RhO_4^{2-}]$

ТАБЛИЦА 4.56

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ИРИДИЯ

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
1	$IrO_4^{2-}+8H^{+}+3e\rightleftarrows Ir^{3+}+4H_2O$	$E_0=1{,}448-0{,}1576\ pH+$ $+0{,}0197\lg[IrO_4^{2-}]/[Ir^{3+}]$
2	$Ir_2O_3+6H^{+}+6e\rightleftarrows 2Ir+3H_2O$	$E_0=0{,}926-0{,}0591\ pH$
3	$IrO_2+4H^{+}+4e\rightleftarrows Ir+2H_2O$	$E_0=0{,}926-0{,}0591\ pH$
4	$2IrO_2+2H^{+}+2e\rightleftarrows Ir_2O_3+H_2O$	$E_0=0{,}926-0{,}0591\ pH$
5	$Ir_2O_3+6H^{+}\rightleftarrows 2Ir^{3+}+3H_2O$	$\lg[Ir^{3+}]=-3{,}79-3\ pH$
6	$Ir^{3+}+3e\rightleftarrows Ir$	$E_0=1{,}156+0{,}0197\lg[Ir^{3+}]$
7	$IrO_2+4H^{+}+e\rightleftarrows Ir^{3+}+2H_2O$	$E_0=0{,}233-0{,}2364\ pH-$ $-0{,}0591\lg[Ir^{3+}]$

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
8	$2IrO_4^{2-}+10H^{+}+6e\rightleftarrows$ $\rightleftarrows Ir_2O_3+5H_2O$	$E_0=1{,}680-0{,}0985\ pH+$ $+0{,}0197\lg[IrO_4^{2-}]$
9	$IrO_4^{2-}+4H^{+}+2e\rightleftarrows IrO_2+2H_2O$	$E_0=2{,}057-0{,}1182\ pH+$ $+0{,}0295\lg[IrO_4^{2-}]$

ТАБЛИЦА 4.57

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ПАЛЛАДИЯ

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
1	$2Pd+H^{+}+e\rightleftarrows Pd_2H$	$E_0=0{,}048-0{,}0591\ pH$
2	$PdO+2H^{+}+2e\rightleftarrows Pd+H_2O$	$E_0=0{,}897-0{,}0591\ pH$
3	$PdO_2+2H^{+}+2e\rightleftarrows PdO+H_2O$	$E_0=1{,}283-0{,}0591\ pH$
4	$PdO_3+2H^{+}+2e\rightleftarrows PdO_2+H_2O$	$E_0=2{,}030-0{,}0591\ pH$
5	$PdO+2H^{+}\rightleftarrows Pd^{2+}+H_2O$	$\lg[Pd^{2+}]=-2{,}35-2\ pH$
6	$Pd^{2+}+2e\rightleftarrows Pd$	$E_0=0{,}987+0{,}0295\lg[Pd^{2+}]$
7	$PdO_2+4H^{+}+2e\rightleftarrows Pd^{2+}+2H_2O$	$E_0=1{,}194-0{,}1182\ pH-$ $-0{,}0295\lg[Pd^{2+}]$

ТАБЛИЦА 4.58

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ПУРБЕ ДЛЯ ПЛАТИНЫ

Номер линии	Равновесная реакция	Уравнение линии
1	$PtO+2H^{+}+2e\rightleftarrows Pt+H_2O$	$E_0=0{,}980-0{,}0691\ pH$
2	$PtO_2+2H^{+}+2e\rightleftarrows PtO+H_2O$	$E_0=1{,}045-0{,}0591\ pH$
3	$PtO_3+2H^{+}+2e\rightleftarrows PtO_2+H_2O$	$E_0=2{,}000-0{,}0591\ pH$
4	$PtO+2H^{+}\rightleftarrows Pt^{2+}+H_2O$	$\lg[Pt^{2+}]=-7{,}06-2\ pH$
5	$Pt^{2+}+2e\rightleftarrows Pt$	$E_0=1{,}188+0{,}0295\lg[Pt^{2+}]$
6	$PtO_2+4H^{+}+2e\rightleftarrows Pt^{2+}+2H_2O$	$E_0=0{,}837-0{,}1182\ pH-$ $-0{,}0295\lg[Pt^{2+}]$

ТАБЛИЦА 4.59

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ И МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Система	E_0, В
$Ag_2S+2e\rightleftarrows 2Ag+S^{2-}$	$-0{,}691$
$Ag(CN)_3^{2-}+e\rightleftarrows Ag+3CN^{-}$	$-0{,}50$

Система	E_0, В
$Ag(CN)_2^- + e \rightleftarrows Ag + 2CN^-$	—0,31
$AgI + e \rightleftarrows Ag + I^-$	—0,152
$Ag_2S + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Ag + H_2S$	—0,06
$AgCN + e \rightleftarrows Ag + CN^-$	—0,017
$AgBr + e \rightleftarrows Ag + Br^-$	0,071
$AgBr_4^{3-} + e \rightleftarrows Ag + 4Br^-$	0,274
$AgSCN + e \rightleftarrows Ag + SCN^-$	0,089
$Ag(SCN)_4^{3-} + e \rightleftarrows Ag + 4SCN^-$	0,214
$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4e \rightleftarrows 4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,148
$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^-$	0,222
$Ag_3PO_4 + 3e \rightleftarrows 3Ag + PO_4^{3-}$	0,340
$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftarrows 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,464
$Ag_2C_2O_4 + 2e \rightleftarrows 2Ag + C_2O_4^{2-}$	0,465
$Ag_2SO_4 + 2e \rightleftarrows 2Ag + SO_4^{2-}$	0,654
$AuCl_2^- + e \rightleftarrows Au + 2Cl^-$	1,154
$AuBr_2^- + e \rightleftarrows Au + 2Br^-$	0,960
$AuI_2^- + e \rightleftarrows Au + 2I$	0,578
$Au(SCN)_2^- \rightleftarrows Au + 2SCN^-$	0,662
$Au(CN)_2^- + e \rightleftarrows Au + 2CN^-$	—0,611
$AuCl_4^- + 3e \rightleftarrows Au + 4Cl^-$	1,002
$AuBr_4^- + 3e \rightleftarrows Au + 4Br^-$	0,854
$AuI_4^- + 3e \rightleftarrows Au + 4I^-$	0,56
$Au(SCN)_4^- + 3e \rightleftarrows Au + 4SCN^-$	0,636
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftarrows Pt + 4Cl^-$	0,579
$PtI_4^{2-} + 2e \rightleftarrows Pt + 4I^-$	—0,16
$PtCl_6^{2-} + 4e \rightleftarrows Pt + 6Cl^-$	0,557
$IrCl_6^{2-} + 4e \rightleftarrows Ir + 6Cl^-$	0,86
$IrCl_6^{3-} + 3e \rightleftarrows Ir + 6Cl^-$	0,86
$PdCl_4^{2-} + 2e \rightleftarrows Pd + 4Cl^-$	0,62
$PdBr_4^{2-} + 2e \rightleftarrows Pd + 4Br^-$	0,49
$PdI_4^{2-} + 2e \rightleftarrows Pd + 4I^-$	0,18
$RuCl_6 + 3e \rightleftarrows Ru + 3Cl^-$	0,68
$RuCl_5^{2-} + 3e \rightleftarrows Ru + 5Cl^-$	0,60

ТАБЛИЦА 4.60

ПОТЕНЦИАЛЫ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ОТНОСИТЕЛЬНО ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОДА

Система	Расплав	T, К	E, В
Pt/Pt^{2+}	NaCl—KCl (1 : 1)	1000	—0,167
Pt/Pt^{2+}	LiCl—KCl (эвт.)	723	—0,216
Pd/Pd^{2+}	NaCl—KCl (1:1)	1000	—0,374
Pd/Pd^{2+}	LiCl—KCl (эвт.)	723	—0,214
Rh/Rh^{3+}	LiCl—KCl (эвт.)	723	—0,398
Ag/Ag^+	LiCl—KCl (эвт.)	723	—0,853
Ag/Ag^+	NaCl—KCl (1 : 1)	723	—0,905
Ag/Ag^+	NaCl—KCl (1 : 1)	973	—0,845
Au/Au^+	LiCl—KCl (эвт.)	723	+0,095
Au/Au^+	NaCl—KCl (1 : 1)	1000	+0,192
Au/Au^+	$AuCl_3$—NaCl—KCl (эвт.)	408	—0,018

ТАБЛИЦА 4.61

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВЫХ ЗАРЯДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [289, 290]

Раствор	$E_{н.з}$, В (н. в. э.)
Серебро	
0,001 н. Na_2SO_4	—0,70
0,1 н. KNO_3	—0,05
Золото	
0,002 н. NaF	0,18
Платина	
0,3 н. HF+0,12 н. KF	0,185
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. H_2SO_4	0,16
1 н. KCl+0,01 н. HCl	0,05
1 н. KBr+0,01 н. HBr	—0,03
1 н. KBr+0,01 н. KOH	—0,39
Палладий	
0,1 н. Na_2SO_4+0,002 н. H_2SO_4	0,10
Родий	
0,3 н. HF+0,12 н. KF	—0,005
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. H_2SO_4	—0,04
1 н. KCl+0,01 н. HCl	—0,12

Продолжение табл. 4.61

Раствор	$E_{н.з}$, В (н. в. э.)
Иридий	
0,3 н. HF+0,12 н. KF	—0,01
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. H_2SO_4	—0,06
1 н. KCl+0,01 н. HCl	—0,13
Рутений	
1 н. KCl+0,01 н. HCl	0,50

ТАБЛИЦА 4.62

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВЫХ ПОЛНЫХ ЗАРЯДОВ (п. н. п. з.) МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ [289, 290]

Раствор	$E_{н.п.з.}$, В (н. в. э.)
Платина	
0,3 н. HF+0,12 н. KF	0,235
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. H_2SO_4	0,20
1 н. KCl+0,01 н. HCl	0,14
1 н. KBr+0,01 н. HBr	0,06
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. NaOH	—0,25
1 н. KCl+0,01 н. KOH	-0,30
1 н. KBr+0,01 н. KOH	—0,33
Палладий	
0,1 н. Na_2SO_4+0,002 н. H_2SO_4	0,26
Родий	
0,3 н. HF+0,12 н. KF	0,085
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. H_2SO_4	0,05
1 н. KCl+0,01 н. HCl	0,02
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. NaOH	—0,40
Иридий	
1 н. Na_2SO_4+0,01 н. H_2SO_4	0,10
1 н. KCl+0,01 н. HCl	0,06
1 н. KBr+0,01 н. HBr	—0,03

ТАБЛИЦА 4.63

ТОКИ ОБМЕНА ВОДОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ [292, 293]

Металл	Раствор	$\lg i_0$, А/м²	Металл	Раствор	$\lg i_0$, А/м²
Ag	1,0 М H_2SO_4	—3,9	Pd	1,0 М H_2SO_4	0,8
Ag	0,1 М H_2SO_4	—3,9	Pd	0,1 М HCl	1,2
Au	0,5 М H_2SO_4	—1,9	Pt	0,1 М H_2SO_4	1,0
Au	0,1 М HCl	—2,3	Pt	0,5 М H_2SO_4	1,0
Ir	0,5 М H_2SO_4	0,6	Pt	1,0 М H_2SO_4	0,9
Os	1,0 М HCl	—0,1	Rh	0,5 М H_2SO_4	0,5
Pd	0,5 М H_2SO_4	·0,9	Ru	1,0 М HCl	—0,2

в качестве примера приведена диаграмма Пурбе для серебра. Номера линий на диаграмме соответствуют номерам уравнений в таблицах. Линии, соответствующие уравнениям с логарифмическими членами, проведены для значений активности, равных единице.

В табл. 4.59 приведены данные о стандартных потенциалах благородных металлов в системах, где возможно образование комплексных или малорастворимых соединений, а в табл. 4.60 — данные о стандартных потенциалах в хлоридных расплавах [286].

Величина потенциала нулевого заряда играет существенную роль при описании строения двойного электрического слоя и во многом определяет электрохимические и адсорбционные свойства металлов [287]. В табл. 4.61 приведены данные о потенциалах нулевого заряда серебра и золота и потенциалах нулевого свободного заряда металлов группы платины. В табл. 4.62 приведены данные о потенциалах нулевого полного заряда (п. н. п. з.) металлов группы платины. О различии между этими величинами см. работу [288].

Литературные данные о кинетике электрохимических реакций весьма противоречивы, так как скорость большинства процессов сильно за-

ТАБЛИЦА 4.64

ТОК ОБМЕНА КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ [294]

Металл	pH раствор	$\lg i_0$, А/м²		Металл	pH раствор	$\lg i_0$, А/м²	
		по ионизации	по выделению			по ионизации	по выделению
Ag	13	—4,8	—	Pd	14	—	—6,5
Au	0	—	—17,8	Pt	0	—	—5,6
Au	1	—6,8	—	Pt	1	—5,5	—
Au	14	—	—19,4	Pt	13	—7,0	—
Ir	0	—7,0	—7,0	Pt	14	—	—7,0
Ir	14	—	—7,0	Rh	0	—7,0	—6,5
Pd	0	—	—6,4	Rh	13	—7,9	—
Pd	1	—6,5	—	Rh	14	—	—7,2
Pd	13	—6,9	—				

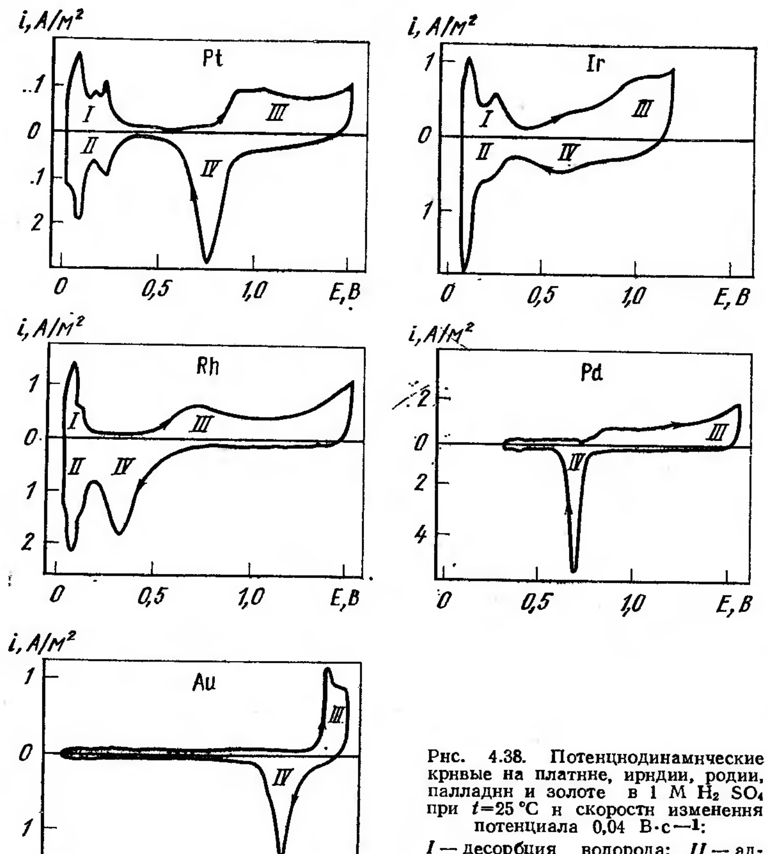


Рис. 4.38. Потенциодинамические кривые на платине, иридии, родии, палладии и золоте в 1 М H_2SO_4 при t=25 °C и скорости изменения потенциала 0,04 В·с$^{-1}$:

I — десорбция водорода; *II* — адсорбция водорода; *III* — адсорбция кислорода; *IV* — десорбция кислорода

висит от разнообразных, часто не контролируемых, условий эксперимента [291]. В табл. 4.63 и 4.64 приводятся наиболее надежные усредненные данные для простых процессов — выделения и ионизации водорода и кислорода.

Данные тока обмена редокс-реакции $Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftarrows Fe^{2+}$ в 1 *М* растворе H_2SO_4 приведены ниже [295, 296]:

Металл	Au	Ir	Pd	Pt	Rh	Ru
Логарифм плотности тока обмена, А/м²	0,9	1,7	2,1	1,9	1,7	1,0

Значения токов обмена для кислородной реакции получены экстраполяцией тафелевских участков поляризационных кривых (в области малых плотностей тока) на значение равновесного потенциала. Значения токов обмена редокс-реакции получены по наклону линейного (начального) участка поляризационных кривых.

Благородные металлы обладают способностью адсорбировать водород и кислород. Адсорбция водорода и кислорода из водных растворов протекает в определенных областях потенциалов, определяющих энергию адсорбции. Процессы электрохимической адсорбции и десорбции сопровождаются протеканием тока, поэтому для исследования таких процессов используют потенциодинамический метод — измерение тока при изменении потенциала. На рис. 4.38 [297] приведены потенциодинамические кривые благородных металлов. На палладии при потенциалах отрицательнее 0,3 В происходит абсорбция водорода, поэтому кривая ограничена. На золоте заметная адсорбция водорода отсутствует. На рутении и осмии процессы адсорбции водорода и кислорода сильно замедлены и осложнены абсорбцией.

5 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

5.1. Двойные диаграммы состояния золота

Взаимодействие золота с элементами I группы

Au—Li (рис. 5.1). Максимальная растворимость Li в Au в твердом состоянии 40 % (ат.) при 631 °C, Au в Li — 0,7 % (ат.) при 151 °C. В системе образуются соединения Au_5Li_4 с г. ц. к. решеткой (a=0,81, c=0,70 нм); AuLi, $AuLi_2$, $AuLi_3$ (г. ц. к. решетка типа $AlCu_3$); Au_4Li_{15} (о. ц. к. решетка, a=1,0833 нм).

Au—Na, K, Rb, Cs, Fr. Данных о взаимодействии Au с Fr нет [3]. Растворимость элементов в золоте в твердом состоянии ничтожна [298]. Диаграммы состояния типа Au—Na (рис. 5.2). Кристаллизуются с образованием соединений Au_2Na (тип Cu_2Mg), AuNa, $AuNa_2$ (тип $CuAl_2$), Au_5K (тип Cu_5Ca), Au_2K, AuK, AuK_2, Au_5Rb (тип Cu_5Ca), Au_2Rb (тип CsCl), AuRb.

Au—Ag (рис. 5.3). Образуют непрерывный ряд твердых растворов. Механические и электрические свойства сплавов приведены на рис. 5.4, 5.5 [299, 300].

Au—Cu (рис. 5.6). Au с Cu образует непрерывный ряд твердых растворов с образованием при медленном охлаждении соединений Au_3Cu, AuCu и $AuCu_3$ с упорядоченной структурой. Упорядочение сопровождается резким изменением электросопротивления сплавов (рис. 5.7). Температура превращения сплава Au_3Cu составляет 199—231 °C при 75 и 68 % Au соответственно. В сплаве 50 % (ат.) Au—Cu при медленном охлаждении из неупорядоченного твердого раствора образуется AuCu с орторомбической решеткой, существующая при 410—380 °C. Ниже 380 °C образуется AuCu с тетрагональной решеткой и c/a=0,92 [301] (см. рис. 5.6). Механические свойства сплава AuCu сильно зависят от степени отклонения от стехиометрического состава и режима упорядочения.

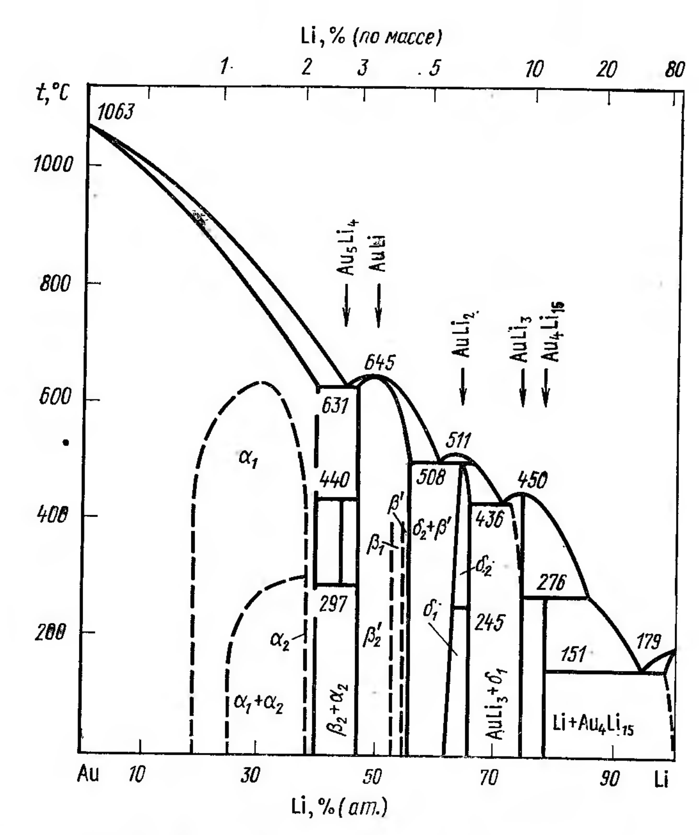


Рис. 5.1. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Li

Упорядочение сплава $AuCu_3$ при 390 °C происходит с изменениями параметров г. ц. к. решетки без изменения ее типа. При упорядочении возрастает $\sigma_в$ сплава и уменьшается коэффициент отражения при $\lambda = 150 \div 300$ нм [302].

Взаимодействие золота с элементами II группы

Au—Be (рис. 5.8). Растворимость Be в Au в твердом состоянии менее 0,2 % (ат.). В системе определены шесть интерметаллических соединений: Au_3Be с тетрагональной решеткой ($a=0,6445$, $c=0,5561$ нм), Au_2Be и AuBe, образующиеся при распаде Au_4Be_3 при 555 °C, $AuBe_4$ и $AuBe_5$ (типа $MgCu_2$). AuBe существует в двух модификациях α и β.

Au—Mg (рис. 5.9). Максимальная растворимость Mg в Au в твердом состоянии 25 % (ат.) при 827 °C. Соединение $Au_{78}Mg_{22}$ изоморфно с $ZrAl_3$. Au_3Mg соединение со сверхструктурой типа $TiNi_3$. $AuMg_3$ имеет гексагональную решетку ($a=0,464$, $c=0,846$ нм, $c/a=1,82$). AuMg относится к структурному типу CsCl с $a=0,3266$ нм.

Au—Ca, Sr, Ba (рис. 5.10). Диаграммы Au с Ca и Sr подобны. В системе Au—Ca образуется пять соединений постоянного состава: Au_4Ca, Au_3Ca, Au_2Ca, Au_3Ca_4, $AuCa_2$. В системе Au—Sr идентифицированы кон-

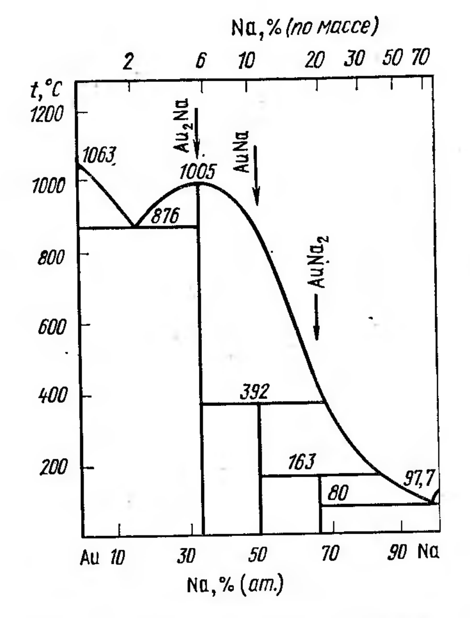


Рис. 5.2. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Na

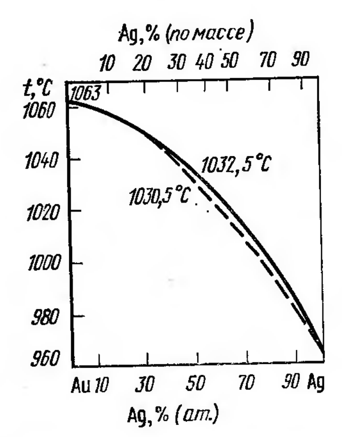


Рис. 5.3. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Ag

груэнтно плавящиеся соединения Au_5Sr (1040 °C), Au_2Sr (1095 °C) и α-фаза (976 °C).

Au_5Sr [Au 83,6 % (ат.)] имеет гексагональную решетку типа Cu_5Ca. В системе Au—Ba кристаллизуются соединения Au_5Ba типа $CaCu_5$ (87,77 % Au), Au_3Ba (74,17 % Au) и Au_3Ba_2 (68,29 % Au). Все три элемента имеют ничтожную растворимость в Au в твердом состоянии [298].

Au—Cd (рис. 5.11). Максимальная растворимость Cd в Au в твердом состоянии 34,5 % (ат.) при 627 °C, Au в Cd 3,5 % (ат.) при 309 °C. Упорядоченная α-фаза [75,4 % (ат.) Au] имеет структуру типа Au_3Mg с $a=0,4116$ и $c=0,4137$ нм. Фаза α_2 имеет гексагональную решетку с $a=0,29137$ и $c=0,77978$ нм, $c/a=1,6756$.

В сплавах, содержащих 46,5—51 % (ат.) Cd, при низких температурах образуются фазы со структурой мартенсита: β', β'', γ_2, ξ'_2. Влияние легирующих элементов на температуру мартенситного превращения сплавов Au—Cd различно. La, Ba, Hg, Cu, Mg, Zr, Ba, Sn снижают $M_н$ сплава с 47,5 % (ат.) Cd; $M_н$ сплава с 50 % (ат.) Cd повышается при легировании In и Hg [303]. В монокристаллах с 47,5—50 % (ат.) Cd наблюдается эффект памяти формы [304].

Au—Zn (рис. 5.12). Максимальная растворимость Zn в Au 31 % (ат.) при 404—642 °C, Au в Zn 4,5 % (ат.). Соединение Au_4Zn имеет ромбическую решетку с $a=0,4026$, $b=0,4034$, $c=0,4062$ нм. An_3Zn выше 420 °C имеет г. ц. к. решетку, при упорядочении образуется структура типа $AuCu_3$, ниже 270 °C происходит дальнейшее упорядочение с образованием сложной сверхструктуры. Соединение AuZn вплоть до температуры плавления представляет собой упорядоченную сверхструктуру типа CsCl. Мартенситные превращения происходят в сплавах с 50 (ат.) Zn и более [303]

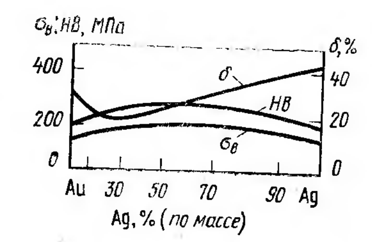


Рис. 5.4. Механические свойства сплавов Au—Ag

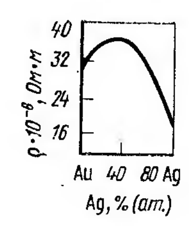


Рис. 5.5. Удельное электрическое сопротивление сплавов Au—Ag

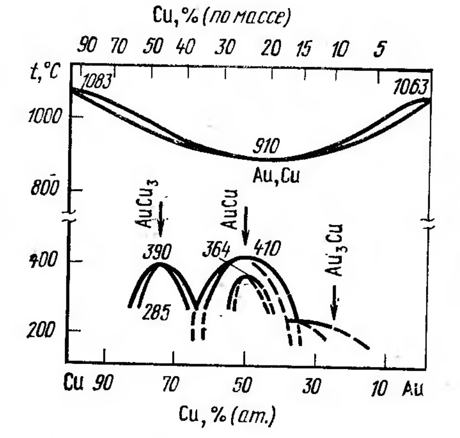


Рис. 5.6. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Cu

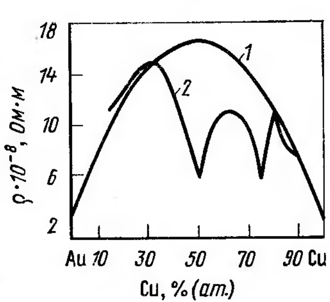


Рис. 5.7. Электросопротивление сплавов Au—Cu:
1 — после закалки; 2 — после охлаждения на воздухе

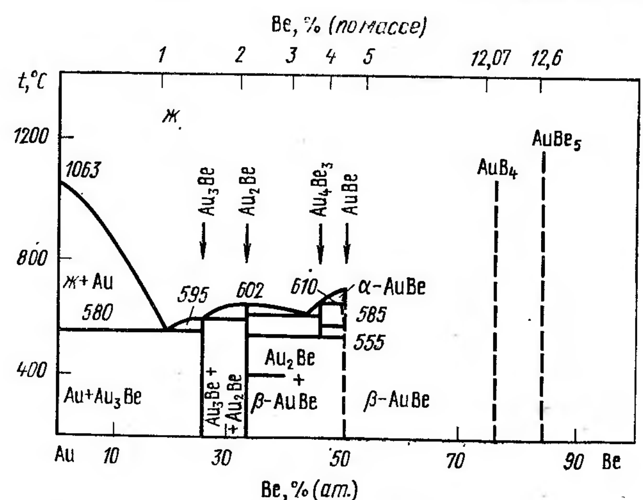


Рис. 5.8. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Be

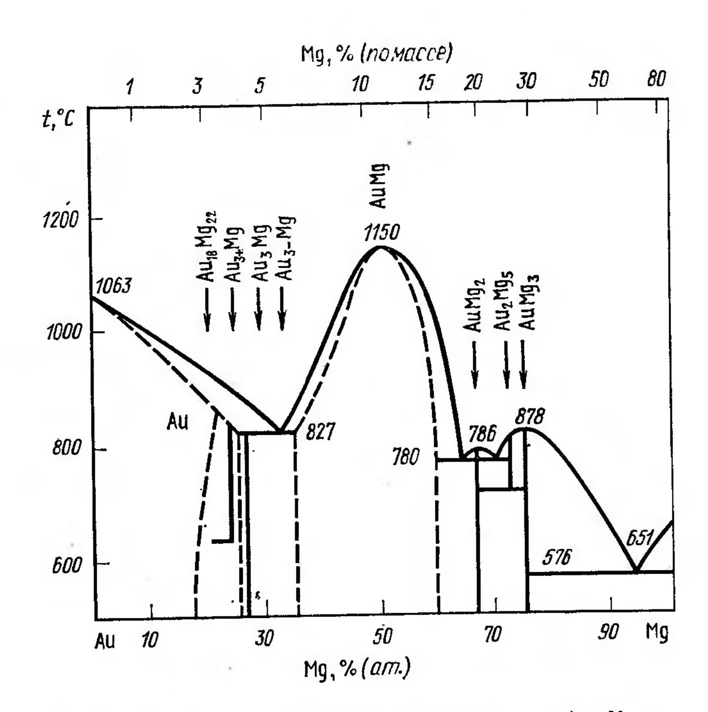


Рис. 5.9. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Mg

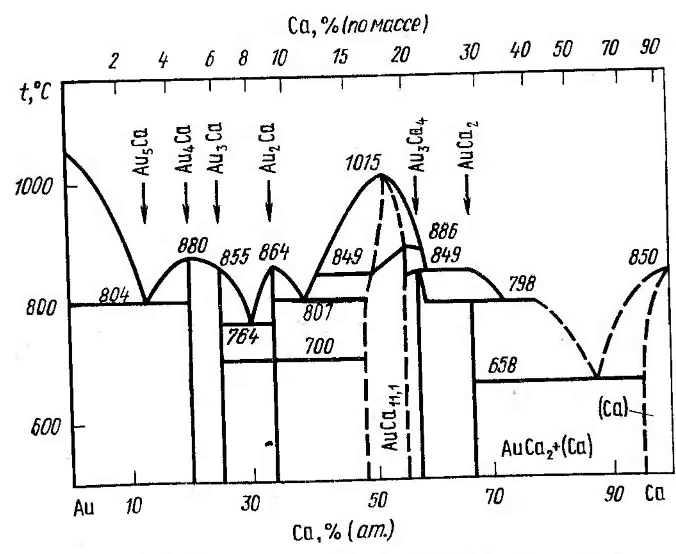


Рис. 5.10. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Ca

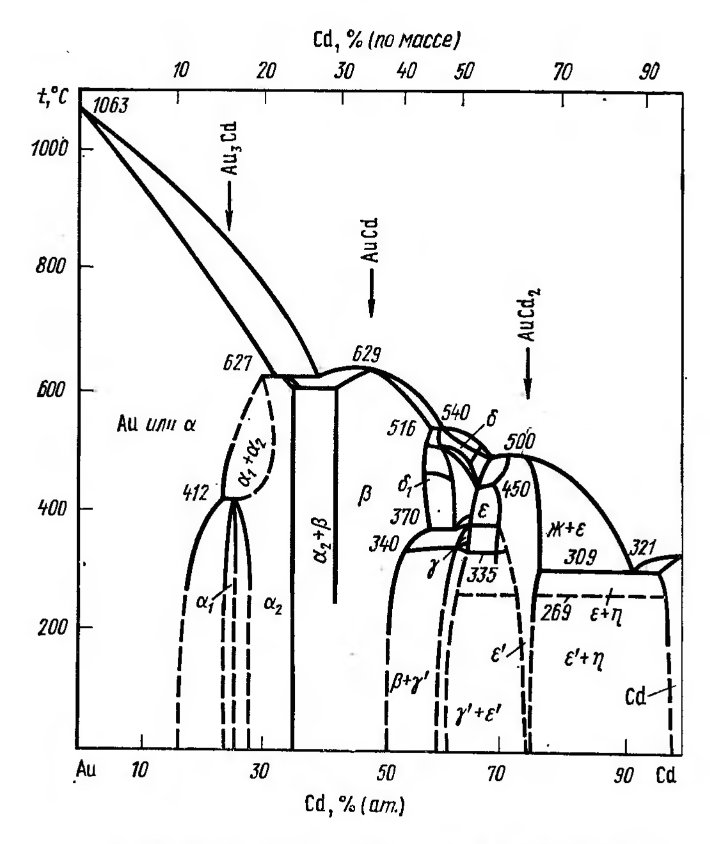


Рис. 5.11. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Cd

и в тройных сплавах Au—Cu—Zn и сопровождаются эффектом памяти формы. Мартенситное превращение фиксируется по изменению электросопротивления сплава (рис. 5.13). Известны пластичные сплавы 61,1 Au—12,9 Cu—25,5 Zn, 46 Au—22 Cu—31 Zn, перспективные для использования в термочувствительных переключателях, зажимах драгоценных камней, в оправах [3, 305].

Au—Hg. Максимальная растворимость Hg в твердом Au 19,8 % (ат.) при 419 °C, 16,7 % (ат.) при 20 °C. В системе образуются два соединения Au_2Hg и Au_3Hg [307].

Взаимодействие золота с элементами III группы

Au—B. Растворимость B в твердом Au ничтожна. Идентифицировано соединение AuB_2 со структурой типа AlB_2.

Au—Al (рис. 5.14). В твердом Au при 530 °C растворяется 15,5 % (ат.) Al. При понижении температуры растворимость резко уменьшается. Au_4Al образуется при 520 °C и имеет решетку типа *A*2. Ниже 400 °C оно претерпевает полиморфное превращение и образуется соединение со структурой, близкой к β-Mn. Au_5Al_2 образуется при 575 °C и имеет структуру типа γ-латуни. AuAl со структурой ZnS образуется при

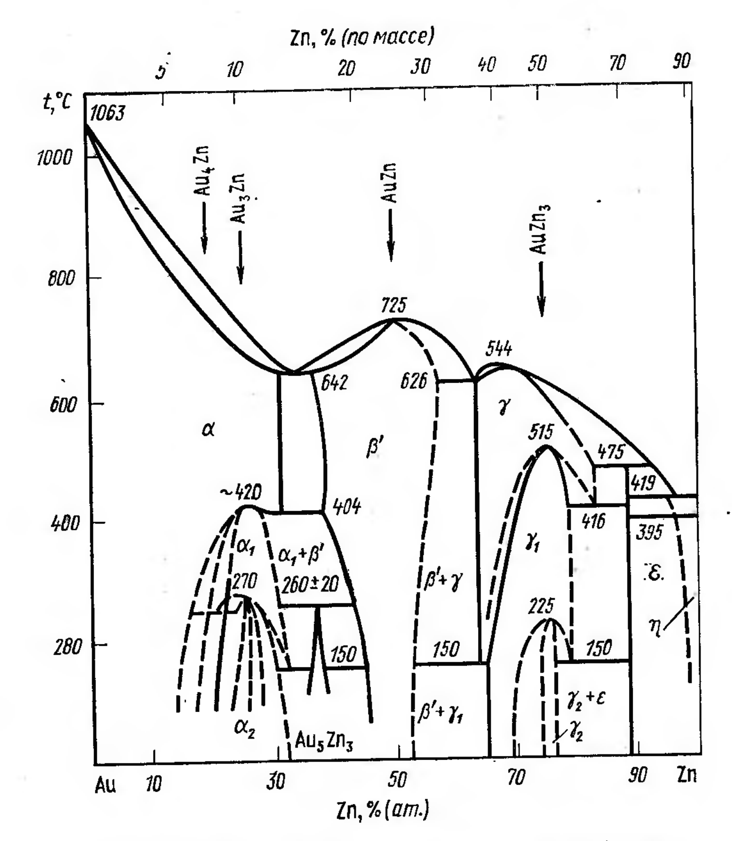


Рис. 5.12. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Zn

625 °C. $AuAl_2$ образуется при 1060 °C, имеет узкий интервал гомогенности [32,92—33,92 % (ат.) Au], при 300—400 °C имеет структуру типа CaF_2 и яркий пурпурно-красный цвет.

Au—Ga. Диаграмма подобна Au—Al, аналогично соединениям этой системы в системе Au—Ga с увеличением содержания Ga увеличивается температура плавления соединений Au_3Ga, Au_7Ga_3, AuGa, $AuGa_2$. Максимальное $\beta=29{,}5\cdot10^8$ Ом·м у сплава с 31 % (ат.) Ga. Максимальная твердость HV=2800 МПа у сплава с 20 % (ат.) Ga.

Au—In. Максимальная растворимость In в Au в твердом состоянии 13,0 % (ат.) при 700 °C. $AuIn_2$ плавится конгруэнтно при 540 °C и имеет редкий для сплавов золота синий цвет. Соединение InAu, образующееся в результате эвтектоидного распада, плавится при 511 °C. При 270 °C образуется Au_3In_2, имеющее триклинную решетку [308].

Au—Tl. Максимальная растворимость 0,9 % (ат.) Tl при 800 °C.

Au—Sc. Максимальная растворимость Sc в твердом Au 6,3 % (ат.) при 780 °C. В системе образуются три интерметаллида Au_4Sc (типа $MoNi_4$), Au_2Sc (типа $MoSc_2$) и AuSc (типа CsCl) [3].

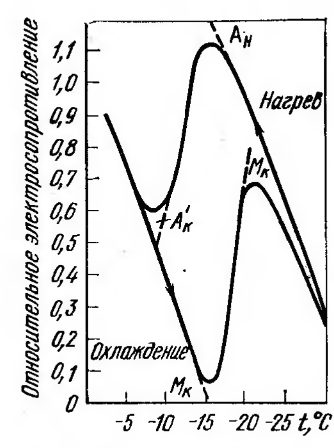


Рис. 5.13. Характеристика сплава Au—Cu—Zn при обратимом мартенситном превращении

Au—Y. Растворимость Y в твердом Au 2 % (ат.). Структура AuY неизвестна. Структура Au_2Y типа $MoSi_2$ с $a=0{,}366$, $c=0{,}90$ нм, $c/a=2{,}45$ [309].

Au—РЗМ. Соединение Au—РЗМ существуют в семи стехиометрических составах и имеют 12 структурных типов (рис. 5.15). Соединения Au_3РЗМ и Au_4РЗМ образуются начиная с Sm и Dy и отсутствуют в сплавах с более легкими лантанидами [3, 310, 311]. Наоборот соединения Au_{36}РЗМ и Au_6РЗМ не образуют при сплавлении Au с тяжелыми РЗМ начиная с Er. Наиболее тугоплавким является соединение AuРЗМ [50 % (ат.) Au], температура плавления которого увеличивается в ряду La→ →Lu с 1325 до 1780 °C (исключение составляет AuYb—1292 °C). Растворимость РЗМ в твердом Au увеличивается с увеличением атомной массы РЗМ.

РЗМ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
Растворимость, % (ат.)	<0,2	<0,2	0,55	<0,2	<0,3	0,6

Продолжение

РЗМ	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Растворимость, % (ат.)	1,0	2,1	3,6	5,3	6,0	5,0	6,5

Au—Th, U, Pu. Построены диаграммы и изучен характер взаимодействия Au с этими элементами. Данные о взаимодействии с другими актинидами отсутствуют. Растворимость Th и Pu в твердом Au незначительна, U в Au 0,6 % (ат.) при 885 °C. В системе Au—Th образуются соединения $AuTh_2$, Au_5Th_3 и Au_3Th, два последних находятся между собой в эвтектическом равновесии. В системе Au—U образуется Au_3U_2 по перитектической реакции при 1216 °C, Au_3U кристаллизуется из расплава при 1450 °C и образует эвтектику с Au при 855 °C. В системе Au—Pu соединения AuPu, Au_2Pu, Au_4Pu и Au_5Pu образуются в результате перитектических реакций при соответственно 1140, 1170, 860 и 830 °C. Au_3Pu с гексагональной решеткой плавится с открытым максимумом при 1250 °.

Взаимодействие золота с элементами IV группы

Au—C. Углерод растворяется в Au при температуре его кипения (~2970 °C), при охлаждении кристаллизуется в форме графита.

Au—Si, Ge. Диаграммы простого эвтектического типа. Эвтектическая температура в системе Au—Si 390 °C (6 % Si), в системе Au—Ge 356 °C (12 % Ge). Максимальная растворимость Si в твердом Au ничтожна, Ge — 3,2 % (ат.) при 356 °C.

Au—Sn. Максимальная растворимость Sn в твердом Au 6,85 % (ат.) при 498 °C. В системе образуются соединения AuSn, $AuSn_2$ и $AuSn_4$, $Au_{10}Sn$. Соединение $Au_{10}Sn$ типа TiN_8 находится в равновесии с твердым раствором на основе Au и ξ-фазой при 250 °C. При температуре ниже 160 °C существует соединение $Au_{88}Sn_{17}$ типа MgCl и электронное соединение ε-Au_3Sn. Электронное соединение ξ-Au_5Sn существует ниже 195 °C,

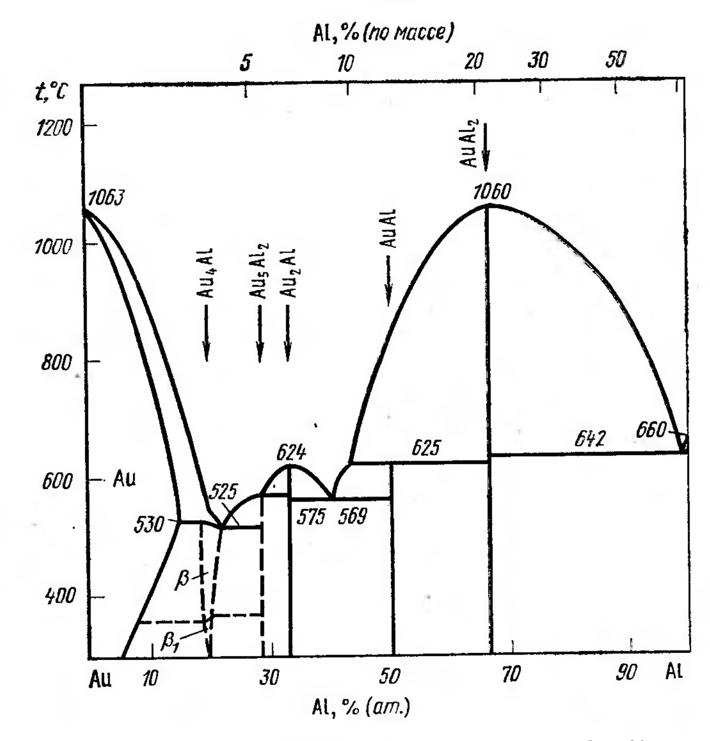


Рис. 5.14. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Al

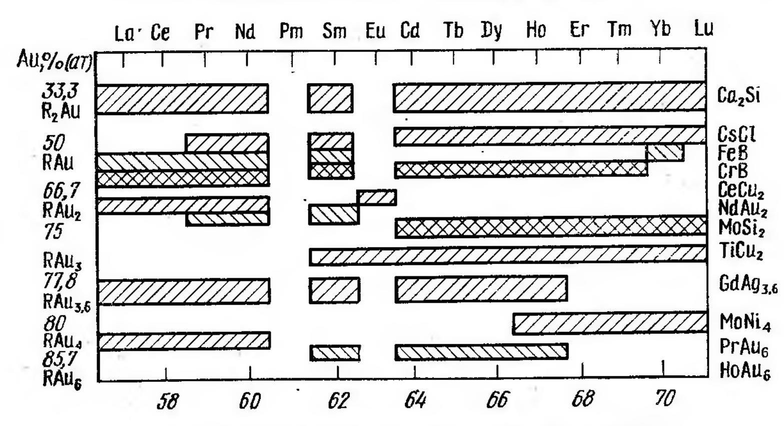


Рис. 5.15. Структурные типы соединений Au с РЗМ

имеет узкую область гомогенности [менее 1 % (ат.)] и представляет собой новый вид упорядоченной сверхструктуры: $a=0{,}51$, $c=1{,}434$ нм [312].

Au—Pb. Растворимость Pb в твердом Au 0,1 % (ат.) при 700—950 °C. В системе образуются соединения Au_2Pb, $AuPb_2$, $AuPb_3$.

Au—Ti. Ti повышает температуру плавления Au и ограниченно растворяется в нем в твердом состоянии. При 1123 °C растворимость Ti составляет 13 % (ат.), при 500 °C — 1,8 % (ат.) [313]. Au понижает температуру α→β-превращения в Ti до 832,5 °C. В системе образуются интерметаллические соединения Au_4Ti (типа Ni_4Mo), Au_2Ti с г. п. у. решеткой (плавится с открытым максимумом при 1456 °C).

AuTi плавится с открытым максимумом при 1490 °C, высокотемпературная модификация имеет область гомогенности 38—50 % (ат.) Au при 1310 °C и структуру типа AuCd. Низкотемпературная модификация имеет структуру типа TiCu; $AuTi_3$ с $t_{пл}=1342$ °C имеет структуру типа β-W с $a=0{,}5096$ нм.

Au—Zr. Максимальная растворимость Zr в твердом Au 7,25 % (ат.) при 1065 °C. Соединения: Au_4Zr с ромбической решеткой, Au_3Zr типа Cu_3Ti, Au_2Zr с объемноцентрированной тетрагональной решеткой типа $MoSi_2$ и AuZr типа β-W.

Au—Hf. Растворимость Hf в твердом Au ничтожна. Соединения: Au_5Hf [85 % (ат.) Au] типа Ni_4Mo; Au_4Hf [80 % (ат.) Au] при 700 °C типа Au_4Zr; Au_3Hf [75 % (ат.) Au] типа Cu_3Ti; Au_2Hf [~67 % (ат.) Au] типа $MoSi_2$; AuHf типа TiCu; $AuHf_2$ [~33 % (ат.) Au] типа $MoSi_2$.

Взаимодействие золота с элементами V группы

Au—P. Максимальная растворимость P в Au в точке трехфазного равновесия при 935 °C составляет 13,6 % (ат.) P. В твердом состоянии P не растворяется в Au.

Au—Sb, Bi (рис. 5.16). Диаграммы состояния однотипны, но Sb растворяется в Au до 1,12 % (ат.) при 600 °C, а растворимость Bi в Au очень мала. Соединения: $AuSb_2$ и Au_2Bi [66,4 % (ат.) Au], образующиеся при 871 °C по перитектической реакции. Bi в малых количествах снижает пластичность Au. Сплавы Au—Bi обладают сверхпроводимостью при 21 K.

Au—V (рис. 5.17). V повышает температуру плавления Au и растворимость его в твердом состоянии составляет 61 % (ат.) при 1385 °. Соединение Au_4V имеет тетрагональную решетку и структуру типа Ni_4Mo, Au_2V [65 % (ат.) Au] имеет ромбическую решетку и структуру типа $MoSi_2$. Соединение AuV_3 образуется конгруэнтно из твердого раствора на основе V в интервале 19,5 % (900 °C) — 24 % (ат.) Au (1244 °C). Имеет структуру типа β-W. Температура сверхпроводимости 3,5±0,3 K при степени упорядочения 0,94 [332]. Добавки V резко повышают электросопротивление Au, но понижают его температурный коэффициент сопротивления до отрицательных значений.

Au—Nb (рис. 5.18). Растворимость Nb в Au при 500 °C ~5 % (ат.) Nb. Соединение $AuNb_3$ с о. ц. к. решеткой ($a=0{,}521$ нм) образуется при ~1560 °C, Au_2Nb типа AlB_2 образуется при 1035 °C. Au_2Nb_3 образуется по перитектической реакции между твердым раствором на основе Au и $AuNb_3$. Температура сверхпроводимости $AuNb_3$ стехиометрического состава зависит от степени упорядочения и достигает 11,5 K [315].

Au—Ta. Растворимость Ta в Au при 1300 °C 11,3 % (ат.), при 500 °C 8,5 % (ат.). Соединение AuTa типа Au_2Nb_3 ($a=0{,}388$, $c=0{,}305$ нм); $AuTa_2$ имеет тетрагональную решетку, $AuTa_3$ типа β-W ($a=0{,}522$ нм).

Взаимодействие золота с элементами VI группы

Au—O. Золото инертно по отношению к кислороду. При 500 °C в атмосфере кислорода образуется оксид Au_2O.

Au—S. Максимальная растворимость S в Au 4,9 % (ат.) во второй точке кипения (1048 °C).

Au—Se (рис. 5.19). Растворимость Se в Au очень мала. Сплавы системы Au—Se не удается получить при сплавлении. Соединение AuSe

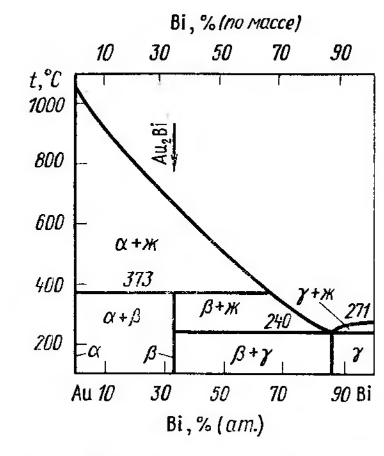


Рис. 5.16. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Bi

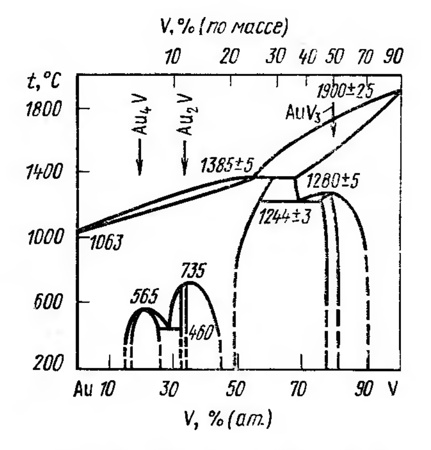


Рис. 5.17. Диаграмма состояния сплавов системы Au—V

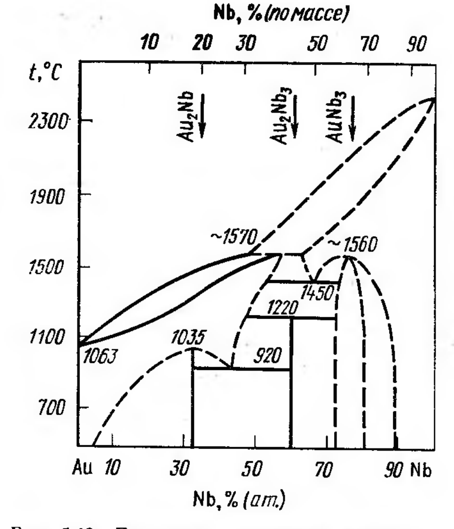


Рис. 5.18. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Nb

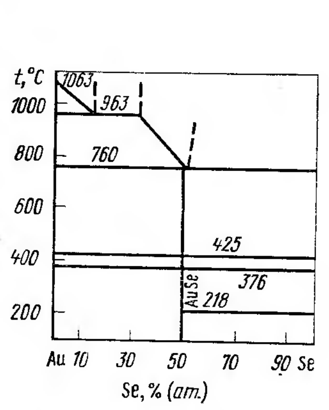


Рис. 5.19. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Se

существуют в двух модификациях: α-AuSe при 350—425 °C, β-AuSe при 250—280 °C. Соединение α-AuSe стабильно, его проводимость металлического характера.

Au—Te. Растворимость Te в твердом Au ничтожна. Соединение $AuTe_2$ имеет кубическую решетку ($a=0{,}2960$ нм).

Au—Po. Точных данных о строении диаграммы не имеется.

Au—Cr. Максимальная растворимость Cr в Au 49,7 % (ат.) при 1160 °C. Сплав с 25 % Cr имеет упорядоченную структуру типа $MoNi_4$

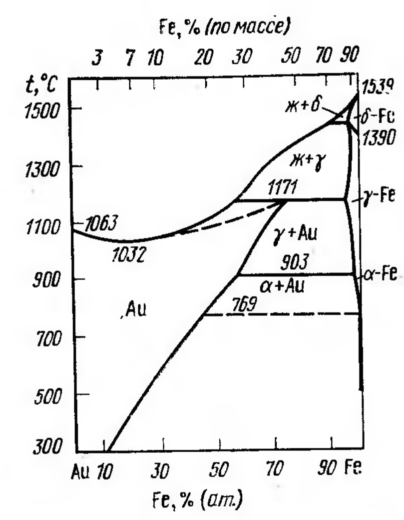


Рис. 5.20. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Fe

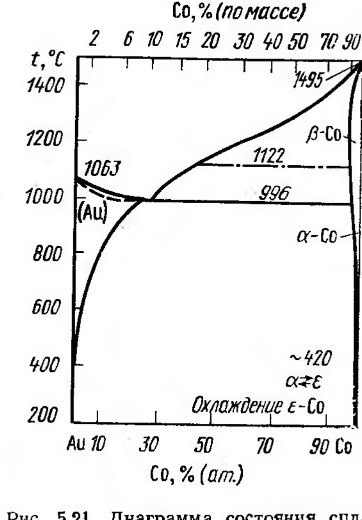


Рис. 5.21. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Co

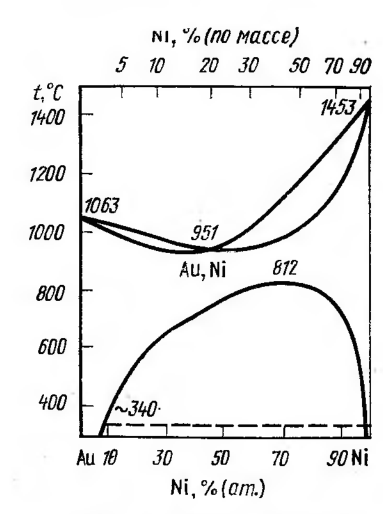


Рис. 5.22. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Ni

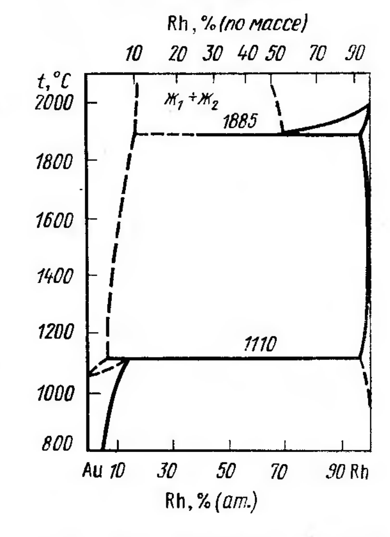


Рис. 5.23. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Rh

с a=0,4048 нм. Сплавы в неупорядоченном состоянии, содержащие до 30 % (ат.) Cr, антиферромагнитны. Добавка Cr сильно понижает температурный коэффициент сопротивления Au.

Au—Mo, W. Растворимость Mo в твердом Au 1,25 % (ат.) при 1054 °C и 0,7 % (ат.) при 200 °C [316]. Сплавы однофазные. Au и W не смешиваются в жидком состоянии и не образуют сплавов.

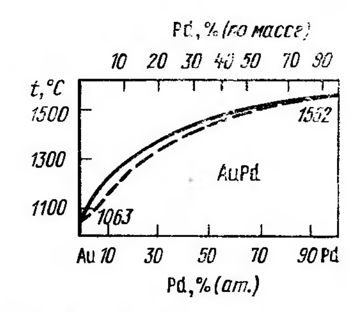


Рис. 5.24. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Pd

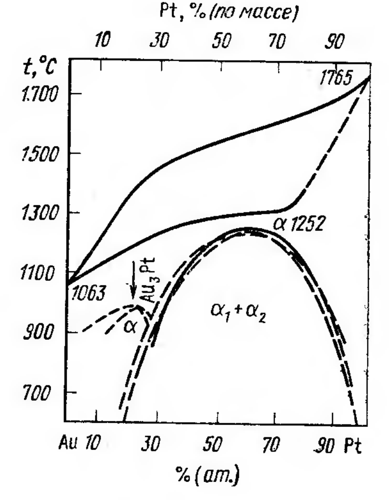


Рис. 5.25. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Pt

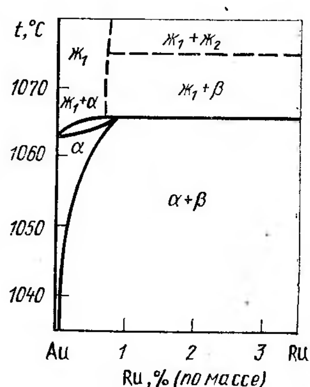


Рис. 5.26. Диаграмма состояния сплавов системы Au—Ru

Взаимодействие золота с элементами VII группы

Водород практически не растворяется в Au. Фторид Au получают взаимодействием сухих солей $AuCl_3$ и AgF. С Cl, Br, I золото образует соединения AuCl, Au_2Cl_6, AuBr, $AuBr_2$, $AuBr_3$, $AuBr_4$, AuI. Нет данных о взаимодействии Au с Tc. При 1000 °C в Au растворяется ~0,1 % (ат.) Re [317].

Au—Mn. Диаграмма состояния характеризуется широкой областью твердого раствора Mn в Au. Растворимость составляет при 960 °C 30,8 % (ат.) Mn, при 360 °C 25 % (ат.) Mn. В системе образуются соединения: Mn_3Au, AuMn, Au_2Mn, Au_3Mn и Au_4Mn.

Взаимодействие золота с элементами VIII группы

Au—Fe (рис. 5.20). При содержании 20 % (ат.) Fe температура плавления Au снижается до 1032 °C. При 1171 °C в Au растворяется 75 % (ат.) Fe. Добавки Fe резко увеличивают ρ Au. Наибольшее электросопротивление ($95\cdot10^{-8}$ Ом·м) у сплава с 23 % (ат.) Fe.

Au—Co (рис. 5.21). Предельная растворимость Co в Au—23,5 % (ат.) при 996 °C; 0,2 % (ат.) Co — при температуре, близкой к комнатной.

Электросопротивление с увеличением содержания Co возрастает, но температурный коэффициент сопротивления сплавов уменьшается и при содержании 6,7 % Co составляет $0{,}053\cdot10^{-4}$ 1/град. После старения α этого сплава достигает $0{,}235\cdot10^{-4}$ 1/град. Сплавы Au—Co перспективны для создания магнитно-твердых материалов [317, 318].

Au—Ni (рис. 5.22). Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда однородных твердых растворов. При медленном охлаждении происходит распад твердого раствора, поэтому структура большинства сплавов двухфазная (механическая смесь твердого раствора на основе Au и Ni). При этом значительно повышается твердость и электросопротивление сплавов. При 340 °C происходит магнитное превращение. Ферромагнитные сплавы содержат >5,5 % (ат.) Ni [319].

Au—Rh (рис. 5.23). Компоненты имеют ограниченную растворимость в жидком состоянии при температуре выше 1885 °C. Растворимость Rh в Au 1,5 % (ат.).

Au—Ir, Os. Os практически не растворяется в Au, Ir ограниченно растворяется в жидком состоянии. В твердом состоянии растворимость Ir<0,1 % (ат.).

Au—Pd [320—337]. По данным большого числа авторов, система образует непрерывный ряд твердых растворов как в жидком, так и в твердом состояниях (рис. 5.24). Измерения э. д. с., рентгеновские исследования и исследования удельного электросопротивления обнаружили существование ближнего порядка в сплавах Au—Pd. Исследование монокристалла Au—40 % Pd методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей позволило предположить образование ранее не наблюдавшейся тетрагональной структуры с большим периодом. Свойства сплавов Au—Pd приведены в табл. 5.1. Все сплавы системы пластичны и легко обрабатываются. Сплавы, содержащие более 20 % (по массе) Au, нерастворимы в азотной кислоте.

Au—Pt (рис. 5.25). Система образует непрерывный ряд твердых растворов с разрывом растворимости в твердом состоянии. Такой характер взаимодействия определяет сильную зависимость физико-механических свойств от режима термообработки и нестабильность свойств сплавов с 35—75 % Pt вследствие высокой температуры распада твердого раствора. Добавка 0,5 % Rh расширяет двухфазную область диаграммы Au—Pt, преобразуя ее в перитектическую. При этом значительно повышаются механические свойства сплавов.

Au—Ru. На основании металлографических исследований, дифференциального термического анализа построена часть диаграммы состояния, богатая Au (рис. 5.26) [338]. Разрыв растворимости начинается при содержании около 1 % Ru. Предельная растворимость Ru в Au меньше 1 %. Измерение электрических и термоэлектрических свойств сплавов показало, что при содержании до 1 % Ru эти свойства Au изменяются мало, резко понижается температурный коэффициент электросопротивления.

5.2. Двойные диаграммы состояния серебра

Взаимодействие серебра с элементами I группы

Ag—H. Растворимость H в твердом Ag растет с повышением температуры от 0,019 см³ при 600 °C до 0,046 см³ при 900 °C.

Ag—Li (рис. 5.27). Система Ag—Li характеризуется высокой растворимостью Li в Ag в твердом состоянии до 46,6 % (ат.) Li при комнатной температуре. Сплав состава LiAg имеет о. ц. к. решетку типа CsCl. Фаза β изоструктурна с CsCl, фазы γ_1, γ_2, γ_3 имеют структуру, сходную с γ-латунью.

Ag—Na (рис. 5.28). Растворимость Na в твердом Ag ничтожна. Промежуточная фаза с г. ц. к. решеткой типа $MgCu_2$ отвечает формуле $NaAg_2$.

Ag—Au, Cu. Диаграмму состояния Ag—Au см. на рис. 5.3. Диаграмма состояния Ag—Cu (рис. 5.29) имеет два твердых раствора с ограниченной растворимостью на основе Ag и Cu и эвтектику (78 % Ag) с температурой плавления 779 °C. Растворимость в твердом состоянии сильно зависит от температуры. Максимальная растворимость Cu в Ag 8,8 %, Ag в Cu 8 %; при комнатной температуре 0,1 и 0,06 % соответственно [321].

ТАБЛИЦА 5.1

СВОЙСТВА СПЛАВОВ Au—Pd

Содержание Au, %		HB, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ρ, мкОм·см, при t, °C		$\alpha\cdot10^{-4}_{25-100°C}$	Т. э. д. с., мВ, в паре с платиной при t горячего спая, °C						
по массе	ат.				25	100		100	300	500	700	900	1100	1200
90	94,33	285	184,4	24	6,126	6,707	13,1	+0,13	+0,96	+1,96	+3,60	+5,64	+8,00	—
80	88,08	350	238,1	26	9,582	10,210	8,94	—0,11	—0,16	—0,19	—0,20	—0,22	—0,25	—0,26
70	84,20	363	262,3	23	12,912	13,556	6,77	—0,43	1,57	2,86	5,07	7,84	10,85	—12,35
60	73,50	390	292,8	25	16,729	17,561	6,22	—1,47	5,28	9,95	15,91	22,85	29,49	—32,26
50	64,89	425	299,2	28	24,662	25,322	3,60	—3,46	11,17	19,40	28,65	38,23	49,97	—50,45
40	55,20	515	295,4	31,0	28,903	29,845	4,40	—2,78	—10,00	17,99	27,49	37,26	46,33	—49,85
30	44,20	565	285,6	33,0	27,332	28,981	8,21	—2,03	7,48	13,89	24,02	30,08	38,45	—41,85
20	31,60	570	287,8	35,0	23,797	25,918	12,10	—1,61	5,84	16,72	22,76	29,61	29,61	—32,66
10	17,04	485	273,4	38	18,033	20,410	18,5	—1,15	3,82	6,62	10,27	14,75	19,56	—21,90

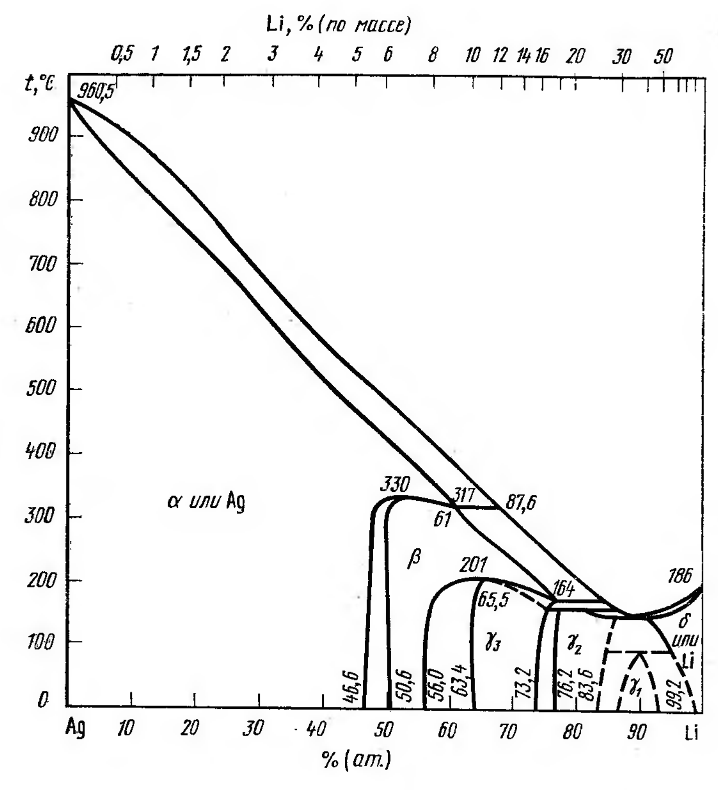


Рис. 5.27. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Li

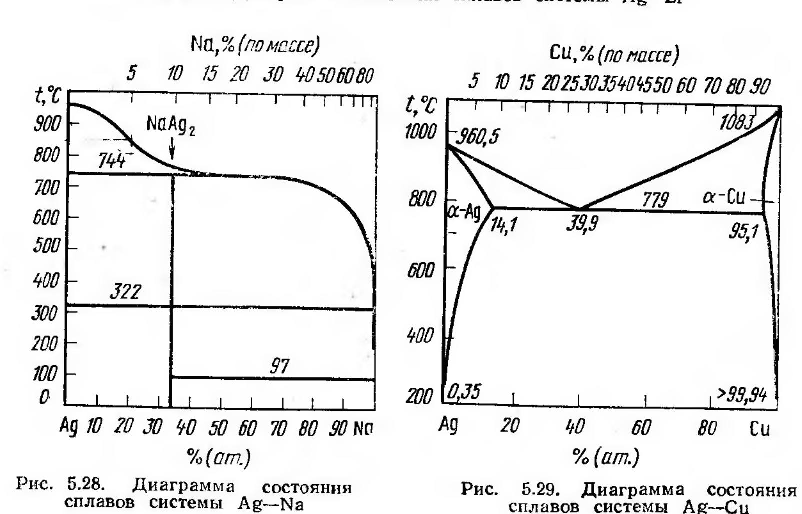


Рис. 5.28. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Na

Рис. 5.29. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Cu

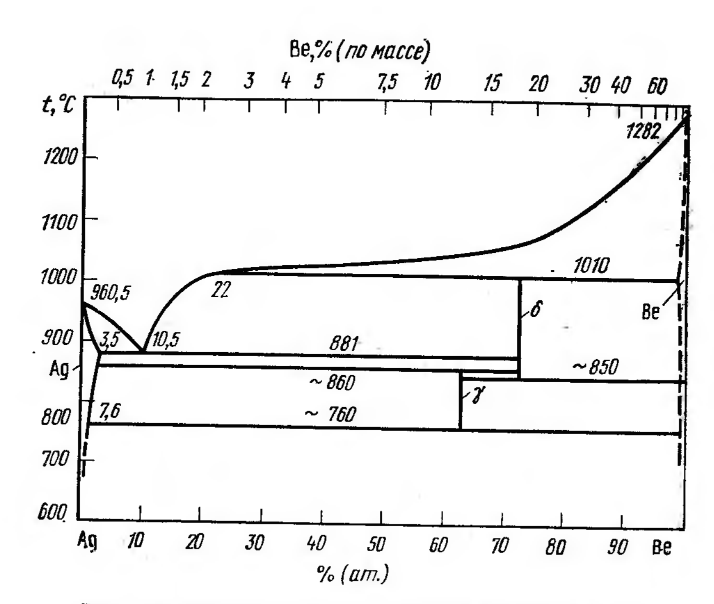


Рис. 5.30. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Be

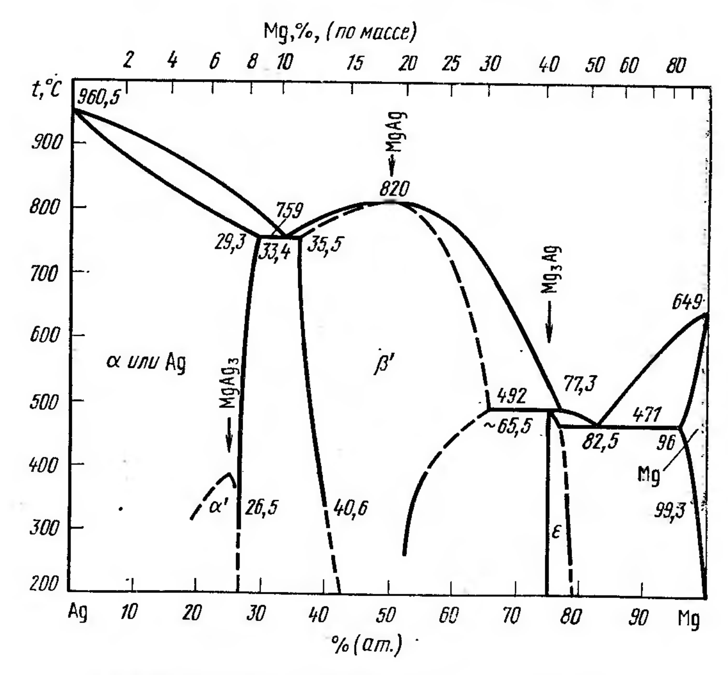


Рис. 5.31. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Mg

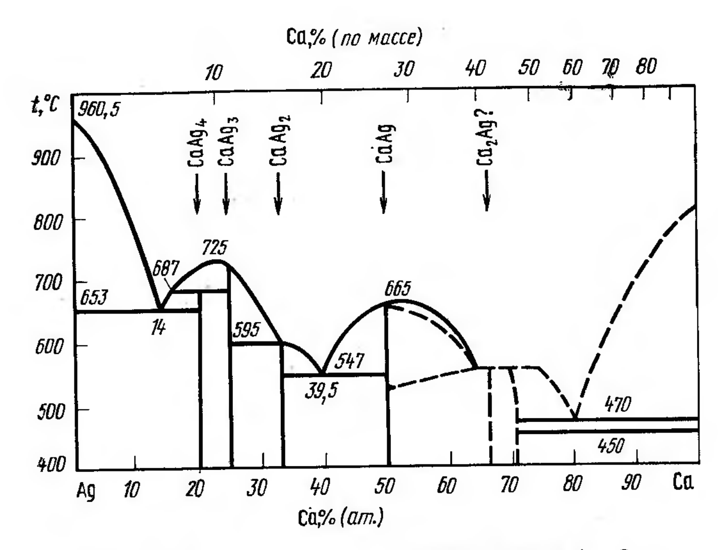


Рис. 5.32. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Ca

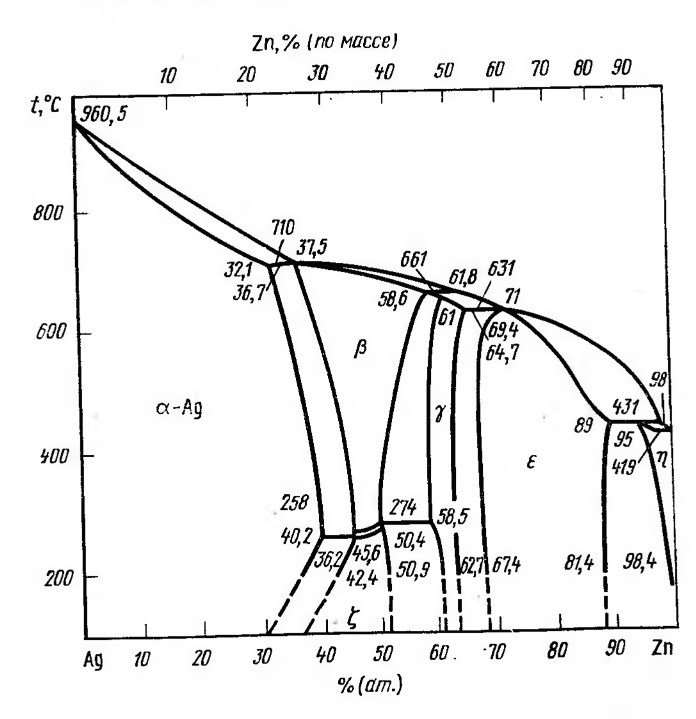


Рис. 5.33. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Zn

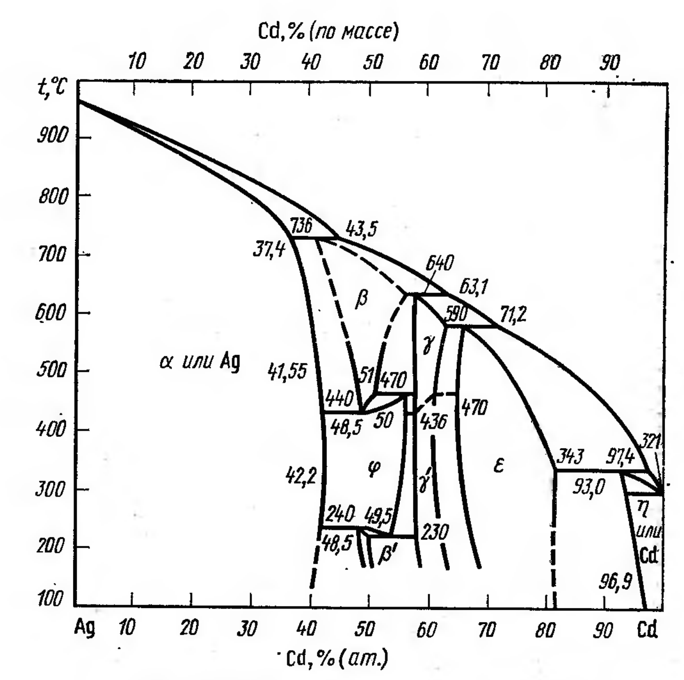
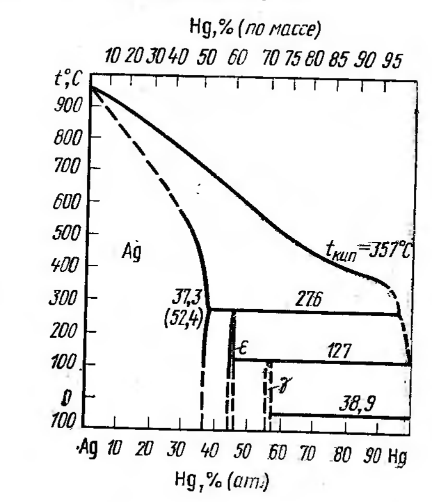


Рис. 5.34. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Cd

Рис. 5.35. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Hg



Взаимодействие серебра с элементами II группы

Ag—Be (рис. 5.30). Растворимость Be в Ag достигает 3,5 % (ат.) при 881 °C, при комнатной температуре она незначительна; δ-фаза имеет структуру типа $MgCu_2$.

Ag—Mg (рис. 5.31). Растворимость Mg в Ag достигает 29,3 % (ат.) при 759 °C. При 387 °C в α-фазе [25 % (ат.) Mg] происходит упорядочение. Структура Ag_3Mg аналогична Cu_3Al.

Ag—Ca, Ba, Sr, Ra (рис. 5.32). Диаграммы состояния однотипны. Элементы не образуют с Ag твердых растворов. В системе имеются химические соединения Ca_3Ag, Ca_5Ag, $CaAg_2$ (типа $CeCu_2$), CaAg (типа CrB), $BaAg_5$, Ba_2Ag_3, $SrAg_5$, SrAg, Sr_3Ag_2. Данных о взаимодействии с Ra не имеется.

Ag—Zn (рис. 5.33). Растворимость Zn в твердом Ag 32 % (ат.) при 710 °C. При 258 °C α-фаза находится в равновесии с ξ-фазой и растворимость Zn в Ag уменьшается. При закалке неупорядоченная β-фаза преобразуется в упорядоченную β′-фазу с г. ц. к. решеткой, которая при отпуске переходит в стабильную ξ-фазу с гексагональной решеткой. Превращения сопровождаются изменением цвета сплавов. После холодной деформации и старения при комнатной температуре происходит обратное превращения ξ→β′.

В сплаве с 38 % (ат.) Zn обнаружен эффект памяти формы [322]. ε-фаза имеет гексагональную решетку, γ-фаза — структуру γ-латуни.

Ag—Cd (рис. 5.34). При затвердевании в системе образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью на основе Ag (α-фаза) и Cd (η-фаза), а также по перитектическим реакциям промежуточные фазы: β (твердый раствор на основе AgCd), γ (твердый раствор на основе Ag_5Cd_8) и ε (твердый раствор на основе $AgCd_3$) [27]. В результате превращений в твердом состоянии образуются фазы: ξ, β′ по перитектоидным реакциям, γ′ в результате упорядочения γ-фазы при 436—470°. Фазы $Ag_{11}Cd$, Ag_3Cd и Ag_2Cd образуются в результате упорядочения сплавов в области α-твердого раствора. Сплавы Ag—Cd вблизи эквиатомного состава ниже 0 °C, а также при холодной деформации претерпевают мартенситные превращении [324, 325]. Мартенсит, образующийся при охлаждении, имеет орторомбическую, а мартенсит деформации г. п. у. структуру. Последний нестабилен и при комнатной температуре происходит его обратный переход в β′-фазу.

Ag—Hg (рис. 5.35). Растворимость Hg в Ag при температурах 270, 100, 45 °C — соответственно 37,3, 36,5, 37,1 % (ат.). Растворимость Ag в Hg при 500, 400, 300, 200, 100, 20 °C — соответственно 38,5, 19,0, 2,4, 1,8, 0,41, 0,07 % (ат.) [326]. Фаза γ имеет структуру γ-латуни, ε-фаза — г. ц. к. решетку.

Взаимодействие серебра с элементами III группы

Ag—B. Растворимость B в твердом Ag ничтожна. Синтезировано соединение AgB_2 типа AlB_2.

Ag—Al (рис. 5.36). Максимальная растворимость Al в твердом Ag 20,34 % (ат.) при 610 °C. Фаза β представляет собой электронное соединение 3/2, эвтектоидно распадается на α-Ag и ξ-фазу. Соединение Ag_3Al (μ-фаза) типа β-Mn образуется при 455 °C.

Ag—Ga. Растворимость Ga в твердом Ag при 611, 380, 200 °C составляет соответственно 18,7, 17,6, 11,8 % (ат.).

Ag—In (рис. 5.37). In в значительном количестве растворяется в твердом Ag. Фаза β близка по составу к Ag_3In; образуется по перитектической реакции при 693 °C. Фаза ξ образуется по перитектоидной реакции α- и β-фаз.

Ag—Tl. Растворимость Tl в твердом Ag максимальна [7,5 % (ат.)] в интервале 500—600 °C и 2,3 % (ат.) при 150 °C.

Ag—Sc. В системе образуются соединения Ag_4Sc, Ag_2Sc, AgSc. Твердый раствор на основе Ag и Ag_4Sc образует эвтектику при 910 °C. Максимальная растворимость Sc в Ag при 910 °C 3—3,5 % (ат.) [327].

Ag—Y (рис. 5.38) [328—329]. Максимальная растворимость Y в твердом Ag 1,31 % (ат.) при 779 °C. В системе образуются химические

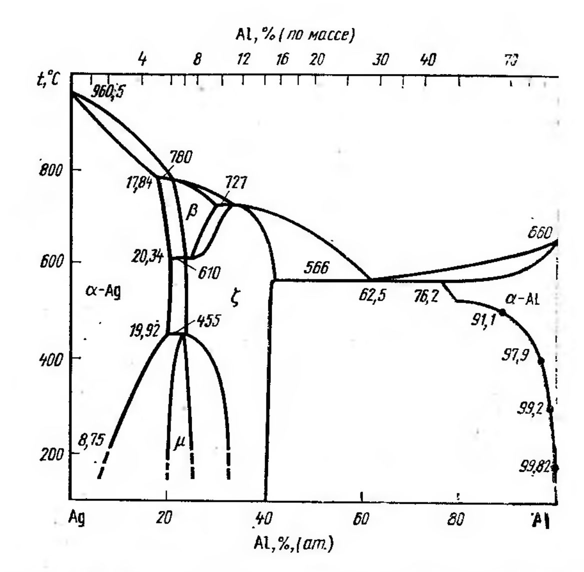


Рис. 5.36. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Al

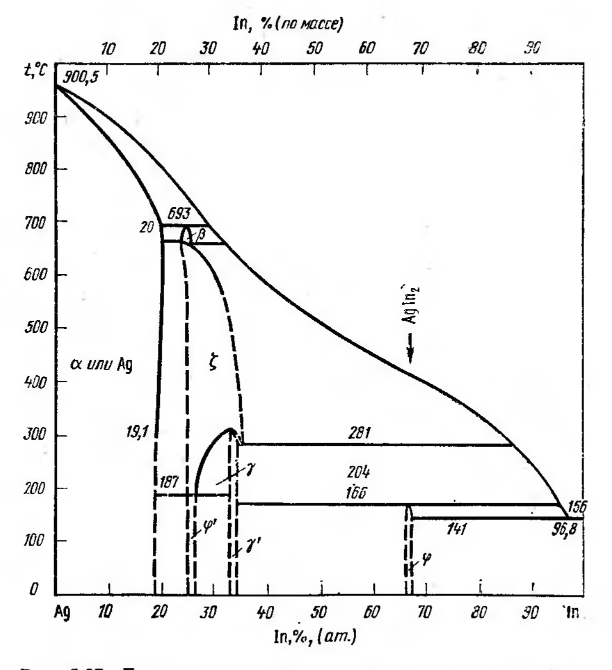


Рис. 5.37. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—In

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ Ag—РЗМ

Соединение	La, Ce, Pr	Nd	Sm	Eu	Gd, Tb, Dy, Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ag_5РЗМ	+	—	—	+	—	—	—	+	—
Ag_4РЗМ	—	—	—	+	—	—	—	—	+
Ag_{51}РЗM_{14}	+	+	+	—	—	+	—	—	—
Ag_7РЗM_2	—	—	—	—	—	—	—	+	—
Ag_3РЗМ	—	—	—	—	—	—	+	—	—
Ag_2РЗМ	+	+	+	+	—	+	+	+	+
AgРЗМ	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Ag_2РЗМ	—	—	—	—	—	—	—	+	—
Ag_3РЗM_5	—	—	—	+	—	—	—	+	—

соединения: YAg, YAg_2, $Y_{14}Ag_{51}$, плавящиеся конгруэнтно при 1160, 960, 940 °С. соответственно. Соединение YAg имеет структуру типа CsCl, YAg_2 — типа $MoSi_2$, $Y_{14}Ag_{51}$ — типа $Cd_{14}Ag_{51}$.

Ag—РЗМ. Диаграмма состояния Ag—La (рис. 5.39) типична для большинства диаграмм состояния Ag—РЗМ. Взаимная растворимость компонентов невелика: в твердом Ag растворяется менее 2 % (ат.) Gd и Yb, <0,72 % (ат.) Sm [330]. Интерметаллические соединения обнаружены в системах Ag—РЗМ [331] (табл. 5. 2).

Ag—Th, U, Pu. Данные о взаимодействии Ag с актинидами ограничены. Растворимость Th в твердом Ag ~0,1÷0,17 % (ат.). Максимальная растворимость Pu в жидком Ag ~35 % (ат.) U практически не растворяется ни в жидком, ни в твердом Ag. Th с Ag образует соединения Th_2Ag типа $CuAl_2$ и $ThAg_2$ типа AlB_2.

Взаимодействие серебра с элементами IV группы

Ag—C. Растворимость C в жидком Ag очень незначительна—0,0012 % (по массе) при 1660 °С. Соединение Ag_2C_2 получено химическим путем.

Ag—Si. Диаграмма простого эвтектического типа (рис. 5.40) [332]. Растворимость Si в твердом Ag ничтожна.

Ag—Ge. Диаграмма подобна Ag—Si. В отличие от Si при эвтектической температуре (651 °С) до 10 % (ат.) Ge растворяется в Ag. Эвтектика содержит 25,9 % (ат.) Ge.

Ag—Sn (рис. 5.41). Максимальная растворимость Sn в твердом Ag 11,5 % (ат.) при 724 °С. В Sn растворяется менее 1 % (по массе) Ag. Ag и Sn образуют α и ξ твердые растворы и ε-фазу, гомогенную в интервале 23,7—25,0 % (ат.) Sn (последний состав соответствует формуле Ag_3Sn).

Ag—Pb. Диаграмма простого эвтектического типа. Растворимость Pb в Ag зависит от температуры:

Температура, °С .	900	800	700	600	500	400	250
Растворимость:							
% (ат.) . . .	1,1	2,1	2,6	2,8	2,1	1,5	0,35
% (по массе) .	2,0	3,45	4,9	5,2	3,95	2,8	0,65

Максимальная растворимость Ag в Pb 0,19 % (ат.) при 304 °С (эвтектическая температура) [333]. Эвтектика содержит 95,3 % (ат.) Pb.

Ag—Ti (рис. 5.42). Максимальная растворимость Ag в β-Ti со-

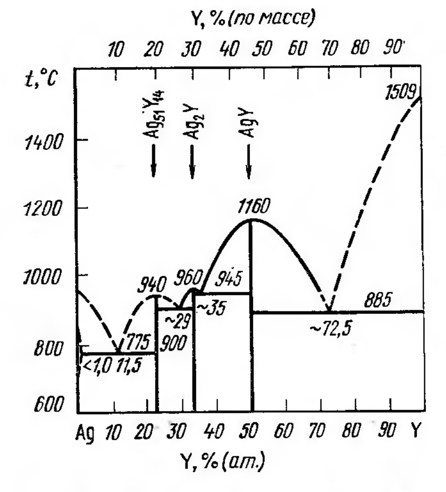


Рис. 5.38. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Y

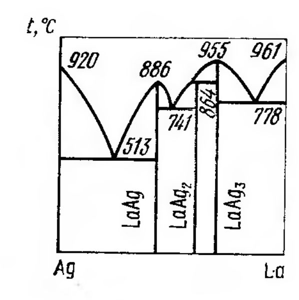


Рис. 5.39. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—La

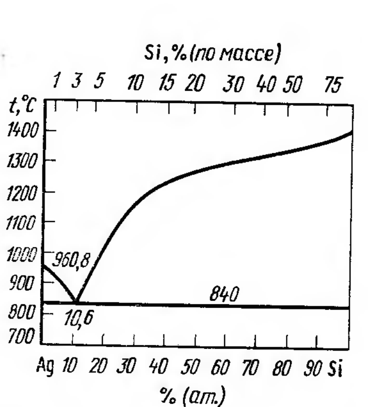


Рис. 5.40. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Si

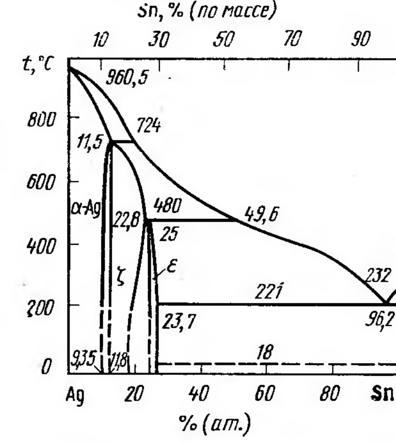


Рис. 5.41. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Sn

ставляет 15 % (ат.) при 1045 °С [404]. В α-Ti растворяется 7 % (ат.) Ag. Кристаллическая структура TiAg типа AuCu, Ti_3Ag типа Cu_3Au. По данным [332], растворимость Ag в β-Ti 33 % (ат.).

Ag—Zr. Взаимная растворимость Zr в Ag и Ag в α-Zr ничтожно мала, в β-Zr растворяется до 20 % (ат.) Ag. Эвтектоид содержит 3,8 % (ат.) Ag и образуется при 821 °С. В системе образуются интерметаллические соединения AgZr с тетрагональной решеткой и $AgZr_2$ типа $MoSi_2$.

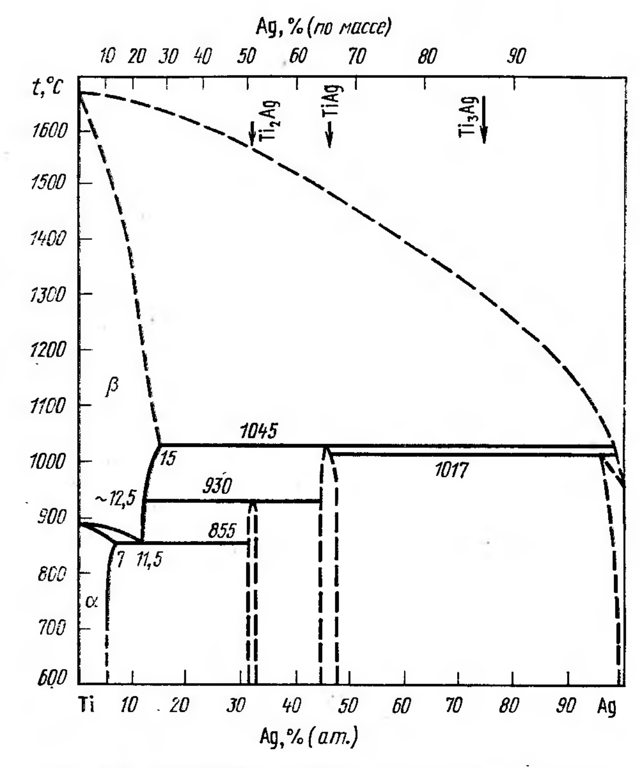


Рис. 5.42. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Ti

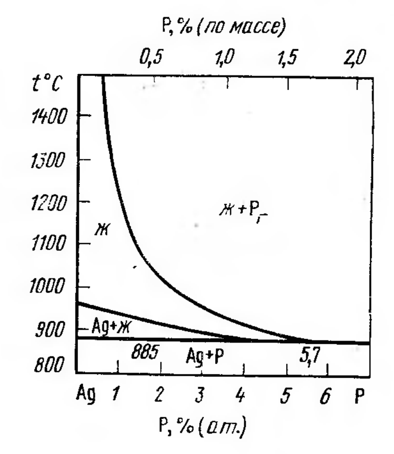


Рис. 5.43. Диаграмма состояний сплавов системы Ag—P

Ag—Hf. Система аналогична Ag—Zr. Соединение HfAg имеет тетрагональную решетку типа γ-TiCu, Hf_2Ag — типа $MoSi_2$.

Взаимодействие серебра с элементами V группы

Ag—N. N не растворяется ни в жидком, ни в твердом Ag. Соединения AgN_3 и Ag_3N получены химическим путем. AgN_3 имеет ромбическую структуру аналогично KN_3, плавится при 250 °C и взрывается при нагреве выше 300 °C. Ag_3N имеет г. ц. к. решетку и устойчиво при комнатной температуре.

Ag—P (рис. 5.43). Максимальная растворимость P в жидком Ag 5,7 % (ат.) при 885 °C — температуре трехфазного превращения.

Ag—As. Растворимость As в твердом серебре 7,8 % (ат.) при 582 °C и 7 % (ат.) As при 446 °C.

Ag—Sb. Максимальная растворимость Sb в твердом Ag 7,2 % (ат.). Закалкой из жидкого состояния можно получить твердые растворы на основе Ag, содержащие до 8 % (ат.) Ag. Промежуточная ξ-фаза [8,6—15,6 % (ат.) Sb при 300 °C] имеет г. ц. к. решетку и является электронным соединением 3/2. Фаза ε (Ag_3Sb) имеет ромбическую структуру типа Cu_3Ti.

Ag—Bi аналогична Ag—Pb. Максимальная растворимость Bi в твердом Ag 2,6 % (ат.) при 600 °C. Эвтектика (262,5±2 °C) содержит 95,05 % (ат.) Bi.

Ag—V, Nb, Ta. Ag и V взаимно нерастворимы в жидком и твердом состояниях. Взаимная растворимость Ag и Nb при 1400—1700 °C ничтожна, аналогичен характер взаимодействия в системе Ag—Ta [334].

Взаимодействие серебра с элементами VI группы

Ag—O. В 1 объеме жидкого Ag растворяется до 20 объемов кислорода, при 900 °C растворимость составляет 0,041 % (ат.) O.

Ag_2O образуется при 150 °C, диссоциирует при 230 °C, имеет кубическую решетку типа Cu_2O, $a=0{,}4736$ нм. AgO существует как с тетрагональной, так и с моноклинной структурой. AgO_2 имеет г. ц. к. решетку типа NaCl, $a=0{,}55$ нм.

Ag—S. Растворимость S в твердом Ag 0,17 % (ат.). Ромбическая структура Ag_2S устойчива ниже 180 °C. Выше 180 °C эта структура превращается в тетрагональную, которая обратимо переходит в о. ц. к. структуру.

Ag—Se. При монотектической температуре (~890 °C) растворимость Se в жидком Ag 12 % (ат.). Ag и Se образуют химическое соединение Ag_2Se с температурой плавления 987 °C, которое при 133 °C претерпевает полиморфное превращение.

Ag—Te, Po. В системе образуются соединения Ag_2Te, Ag_5Te_3 и AgTe, существующие в трех полиморфных модификациях. В системе Ag—Po идентифицировано соединение AgPo.

Ag—Cr (рис. 5.44). Ограниченно взаимно растворимы при монотектической температуре ~1445 °C. В твердом состоянии растворимость отсутствует.

Ag—Mo, W. W и Ag взаимно нерастворимы в жидком и твердом состояниях. В жидком Ag при 1600 °C растворяется до 5,6 % (ат.) Mo.

Взаимодействие серебра с элементами VII группы

Ag—Mn (рис. 5.45). Диаграмма состояния при содержании 90—100 % Mn может быть и другого вида [335]. В сплавах, богатых Ag, наблюдается упорядочение, наибольшая степень порядка у сплава с 25 % (ат.) Mn.

Ag—Re. Re практически нерастворим в жидком и твердом Ag.

Взаимодействие серебра с элементами VIII группы

Ag—Fe, Co, Ni. Fe и Co взаимно нерастворимы с Ag в жидком состоянии, а Ni ограниченно растворяется в жидком Ag. Растворимость Ni в твердом Ag очень мала: при 922 °C 0,102, при 600 °C 0,026, при 400 °C 0,012 % (по массе). По данным [336], растворимость Ni ниже 700 °C составляет 0,003 % (по массе).

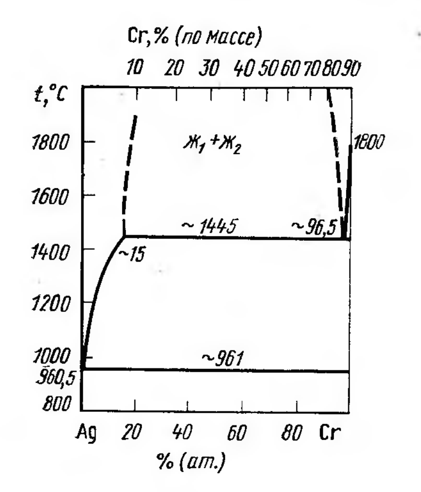


Рис. 5.44. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Cr

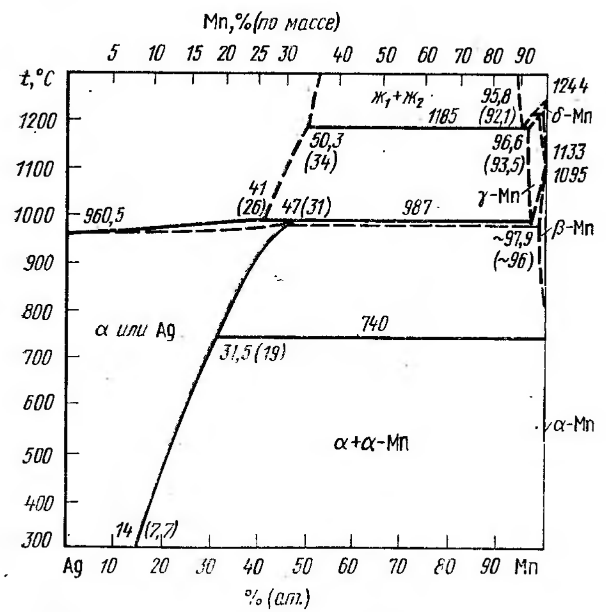


Рис. 5.45. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Mn

Ag—Pd [336]. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.46). По данным работы [446], при понижении температуры наблюдается образование соединений Курнакова PdAg и Pd_3Ag_2. Критические температуры этих фаз лежат между 1100 и 1200 °С. Авторам работы не удалось выделить промежуточные фазы с помощью рентгеновского анализа из-за близости

Рис. 5.46. Диаграмма состояния системы Pd—Ag

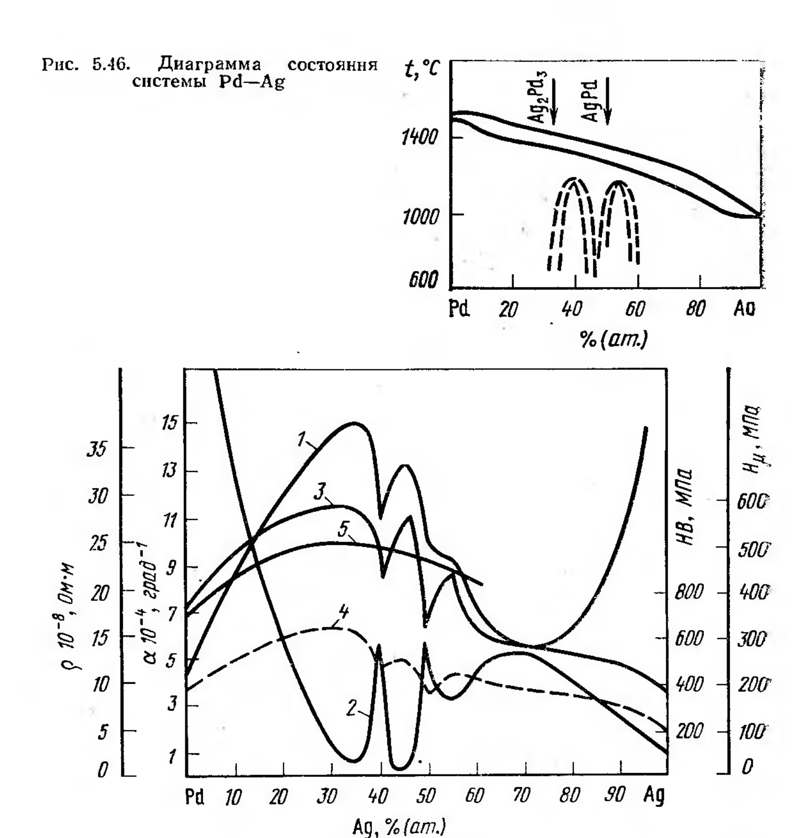


Рис. 5.47. Температурные зависимости ρ (1), температурного коэффициента сопротивления α (2), HB (3), H_μ (4), HV (5) сплавов системы Pd—Ag в закаленном состоянии

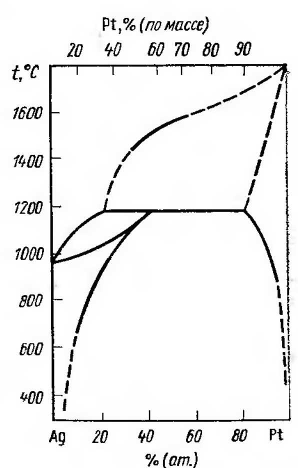


Рис. 5.48. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Pt

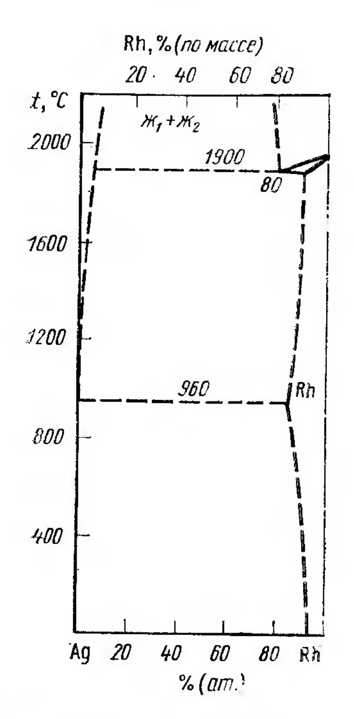


Рис. 5.49. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Rh

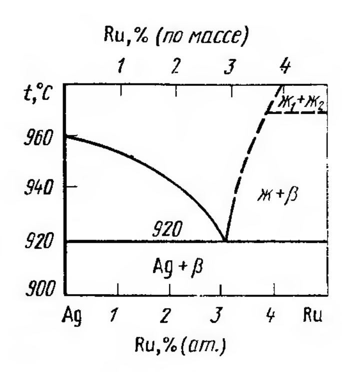


Рис. 5.50. Диаграмма состояния сплавов системы Ag—Ru

факторов атомного рассеяния серебра и палладия. Свойства сплавов в закаленном на твердый раствор состоянии изменяются по кривым, типичным для непрерывных твердых растворов. Отклонение параметров решетки твердых растворов от закона Вегарда объясняется заполнением валентной $4d$-полосы. На кривых состав — свойства сплавов в отожженном состоянии наблюдаются сингулярные точки, соответствующие упорядоченным структурам. Специфические электрические свойства сплавов этой системы привлекают пристальное внимание исследователей и разработчиков электрической аппаратуры. Максимальным удельным электросопротивлением и минимальным температурным коэффициентом электросопротивления обладает сплав с содержанием 40 % (по массе) Ag. Влияние температуры на электрические свойства сплавов Ag—Pd приведено на рис. 5.47 [447].

Ag—Pt (рис. 5.48). Растворимость Pt в Ag при температуре перитектической реакции составляет 42,9 % (ат.), при 20 °C — <2,83 % (ат.). Растворимость Ag в Pt при этих температурах соответственно 16,7 и 3,6 % (ат.). Сильная температурная зависимость растворимости позволяет в широких пределах изменять механические свойства сплавов путем закалки и старения. С ростом содержания Pt увеличивается электросопротивление сплавов:

c_{Pt}, % (ат.) . . .	0	10	20	60	80	90	100
$\rho_{20\,°C}$, мкОм·см . .	1,6	17	33	60	35	40	9,8

Ag—Ir, Rh, Ru. Ag и Ir образуют систему с ограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях. Растворимость Ir в твердом Ag меньше 0,5 % (по массе). В системе Ag—Rh (рис. 5.49) монотектическая реакция протекает при 1900 °C. Rh практически не растворяется в Ag, растворимость Ag в Rh достигает 15 % (ат.) при 980 °C. В сплавах Ag—Ru при 920 °C наблюдается эвтектическая реакция. Эвтектическая точка соответствует 3,1 % (ат.) Ru. Растворимость Ru в твердом Ag исчезающе мала. Методами металлографического и термического анализов построена богатая серебром часть диаграммы состояния Ag—Ru (рис. 5.50) [338]. При кристаллизации сплавов с содержанием более 5 % (ат.) Ru происходит расслаивание расплава на две жидкие фазы. Измерение электрических свойств указывает на отсутствие растворимости Ru в Ag. Добавка до 3 % (ат.) Ru не изменяет величину т. э. д. с. серебра и ухудшает его пластичность.

5.3. Двойные диаграммы состояния рутения

Взаимодействие рутения с элементами I группы

Взаимодействие рутения со щелочными металлами не изучалось. Известна высокая коррозионная стойкость рутения в расплаве щелочных металлов [9].

Ru—Cu. Растворимость Ru в Cu<0,1 % (по массе). Металлографическое изучение структуры сплавов Cu—Ru [до 0,2 % (ат.) Ru] показало, что Ru выделяется в виде включений по границам зерен. Ru увеличивает остаточное электросопротивление Cu, температурный коэффициент электросопротивления при комнатной температуре у этих сплавов отрицателен. Ru понижает электросопротивление в Cu в магнитном поле [337].

Взаимодействие рутения с элементами II группы

Ru—Be. Ориентировочная диаграмма состояния построена по данным рентгеноструктурного, металлографического и термического анализов литых сплавов (рис. 5.51) [339]. Определены температуры эвтектической реакции ж⇄Ru_2Be_3+(Ru) [1420±10 °C, эвтектическая точка 45 % (ат.) Be] и ж⇄$RuBe_2$+Ru_2Be_3 [1500 °C, эвтектическая точка 65 % (ат.) Be]. В реакции ж⇄Ru_3Be_{10}+$RuBe_{13}$ эвтектическая точка 82 % (ат.) Be, в реакции ж⇄$RuBe_{13}$+Be эвтектическая точка 97 % (ат.) Be. Максимальная взаимная растворимость элементов не превышает 3 % (ат.) [9, 340]. Химические соединения в системе Ru—Be имеют следующие структуры: Ru_2Be_3 типа Mn_2O_3 (a=1,142 нм); $RuBe_2$ типа MgZn (a=0,596, c=0,918 нм, c/a=1,54); Ru_3Be_{10} с о. ц. к. решеткой (a=1,103 нм). Обнаружены также следующие соединения: Ru_3Be_{17} с о. ц. к. решеткой (a=1,1337 нм) [341]; Ru_2Be_{17} с гексагональной решеткой (a=0,4203, c=1,090 нм) [342].

Ru—Mg. Растворимость Ru в жидком Mg при 800 °C менее 5,7 % (ат.). Обнаружено существование фазы $RuMg_{1,25-2,25}$ со структурой β-Mn (a=0,6315 нм для $RuMg_{1,25}$ и 0,6929 нм для $RuMg_{1,5}$) и $RuMg_{6,2-6,6}$ с неупорядоченной структурой типа Rh_7Mg_{22} (a=2,02 нм) [340].

Ru—Zn. Растворимость Ru в жидком Zn, определенная методом химического анализа, следующая [340]:

Температура, °C . . .	725	700	675	650	625	600
Растворимость, % (ат.)	0,607	0,380	0,259	0,146	0,114	0,067

Продолжение

Температура, °C	575	550	525	500	475	450
Растворимость, % (ат.)	0,032	0,0194	0,0168	0,0078	0,0048	0,0026

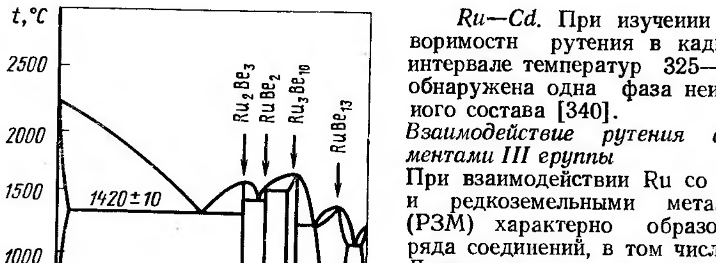


Рис. 5.51. Диаграмма состояния сплавов Ru—Be

Ru—Cd. При изучении растворимости рутения в кадмии в интервале температур 325—625°С обнаружена одна фаза неизвестного состава [340].

Взаимодействие рутения с элементами III группы

При взаимодействии Ru со Sc, Y и редкоземельными металлами (РЗМ) характерно образование ряда соединений, в том числе фаз Лавеса с гексагональной структурой типа $MgZn_2$, а также, по последним данным, соединений типа $РЗМ_5Ru_2$ и $РЗМ_3Ru$ [343] (табл. 5.3, 5.4).

Ru—Sc. Методами физико-химического анализа, металлографическим, рентгеноструктурным построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.52, а) [344]. Растворимость компонентов друг в друге незначительна. Фаза Лавеса Ru_2Sc имеет структуру типа $MgZn_2$. Соединение RuSc образуется непосредственно из расплава при 2210°С, имеет узкую область гомогенности и структуру типа CsCl (a=0,3203 нм). Диаграмма состав — свойство подтверждает положение фазовых областей.

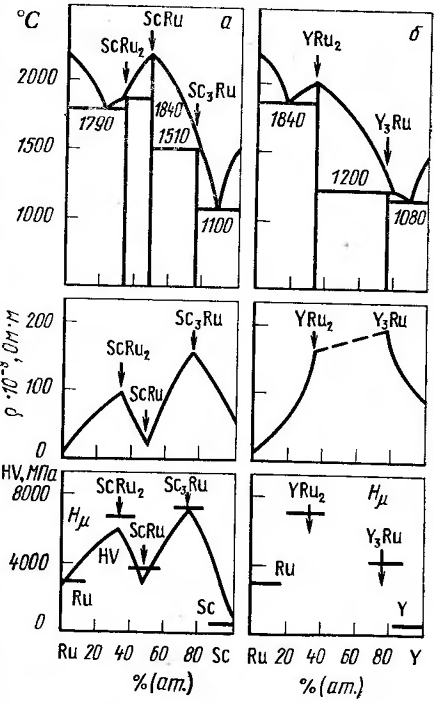


Рис. 5.52. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Sc (*а*) и Ru—Y (*б*)

Ru—Y. Методами физико-химического анализа, металлографическим, рентгеноструктурным построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (см. рис. 5.52, *б*) [345]. Подтверждено существование соединения Ru_2Y со структурой типа $MgZn_2$ и обнаружено соединение RuY_3. Диаграмма состав — свойство подтверждает положение фазовых областей.

Ru—La. В системе обнаружено соединение $LaRu_2$ с температурой плавления 1431±30 °С и соединений La_5Ru_2 и La_3Ru. Существование соединения La_5Ru сомнительно [330] (см. табл. 5.3, 5.4).

Ru—Ce. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций. Растворимость Ru в β-Ce около 15 % (ат.), в γ-Ce 2,5 % (ат.).

ТАБЛИЦА 5.3

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И ПЕРИОДЫ РЕШЕТКИ ФАЗ ЛАВЕСА В СИСТЕМАХ Ru—Sc, Y, РЗМ

Соединение	Тип структуры	Период решетки, нм	
		a	*c*
$ScRu_2$	$MgZn_2$	0,5119±0,0002 0,5135	0,8542±0,0002 0,8525
YRu_2	$MgZn_2$	0,5256±0,0002 0,5261	0,8792±0,0002 0,8856
$LaRu_2$	$MgCu_2$	0,7702±0,0001	—
$CeRu_2$	$MgCu_2$	0,7779±0,0001 0,7535	— —
$PrRu_2$	$MgCu_2$	0,7624±0,0001	—
$NdRu_2$	$MgCu_2$	0,7614±0,0001	—
$SmRu_2$	$MgCu_2$	0,7580	—
$GdRu_2$	$MgZn_2$	0,5271±0,0002	0,8904±0,0002
$TbRu_2$	$MgZn_2$	0,5263 0,5254	0,8869 0,8831
$DyRu_2$	$MgZn_2$	0,5255	0,8844
$HoRu_2$	$MgZn_2$	0,5244	0,8810
$ErRu_2$	$MgZn_2$	0,5227±0,0002 0,5235	0,8780±0,0002 0,8790
$TmRu_2$	$MgZn_2$	0,5246	0,8790
$YbRu_2$	$MgZn_2$	0,5220	0,8750
$LuRu_2$	$MgZn_2$	0,5204±0,0002 0,5210	0,8725±0,0002 0,8722

Примечание. Кроме того, обнаружены фазы ScRu типа CsCl (a=0,3203 нм), Y_3Ru, Gd_3Ru, Dy_3Ru, $Y_{73}Ru_{27}$, $Gd_{73}Ru_{27}$, $Dy_{73}Ru_{27}$.

Растворимость Ce в Ru 3 % (ат.). Обнаружено соединение $CeRu_2$ и предполагается существование соединения Ce_6Ru (рис. 5.53) [340, 346, 347] (см. табл. 5.4).

Ru—Gd, Dy. На основании термического и микроструктурного анализов построены диаграммы состояния во всем интервале концентраций. Взаимная растворимость компонентов незначительна. В системах установлено существование четырех химических соединений. Наряду с известными фазами Лавеса $GdRu_2$ и $DyRu_2$ существуют соединения $Gd_{73}Ru_{27}$ и $Dy_{73}Ru_{27}$, Gd_3Ru и Dy_3Ru, Gd_2Ru и Dy_2Ru [330] (рис. 5.54).

Ru—Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. При взаимодействии с указанными элементами характерно образование фаз Лавеса $РЗМ\ Ru_2$, соединений $РЗМ_5\ Ru_2$ и $РЗМ_3\ Ru$. Сведения о типе структур и параметрах решетки соединений приведены в табл. 5.3 и 5.4. При взаимодействии рутения с самарием фаза $SmRu_2$ со структурой $MgCu_2$ при давлении в $88 \cdot 10^8$ Па кристаллизуется в структуру типа $MgZn_2$ (a=0,5298, c=0,8937 нм). В этой системе обнаружено также соединение SmRu [9,340].

Ru—U. Система построена во всем интервале концентраций (рис. 5.55) [340]. Определены пять промежуточных фаз RuU_2, RuU, Ru_4U_3, Ru_5U_3, Ru_3U. Структурные типы и кристаллографические параметры фаз представлены в табл. 5.5. Соединение RuU_2 образуется по перитектической реакции при температуре 937 °С. Соединение RuU пла-

ТАБЛИЦА 5.4

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ $РЗМ_5Ru_2$ (тип Mn_5C_2) и $РЗМ_3Ru$ (тип Fe_3C)

Соединение	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	β, град
La_5Ru_2	1,6790	0,6672	0,7422	95,79
Pr_5Ru_2	1,6424	0,6545	0,7341	96,46
Nd_5Ru_2	1,6295	0,6509	0,7342	96,67
Sm_5Ru_2	1,6083	0,6438	0,7314	96,89
Gd_5Ru_2	1,5939	0,6391	0,7324	97,35
Tb_5Ru_2	1,5745	0,6318	0,7279	97,21
Dy_5Ru_2	1,5676	0,6281	0,7278	97,38
Ho_5Ru_2	1,5564	0,6251	0,7264	97,26
Er_5Ru_2	1,5452	0,6207	0,7238	97,37
Tm_5Ru_2	1,5362	0,6152	0,7229	97,44
Lu_5Ru_2	1,5252	0,6109	0,7223	97,37
La_3Ru	0,7468	1,0032	0,6555	—
Pr_3Ru	0,7367	0,9759	0,6416	—
Nd_3Ru	0,7355	0,9675	0,6406	—
Sm_3Ru	0,7330	0,9461	0,6334	—
Gd_3Ru	0,7310	0,9350	0,6317	—
Tb_3Ru	0,7294	0,9248	0,6280	—
Dy_3Ru	0,7284	0,9151	0,6248	—
Ho_3Ru	0,7277	0,9106	0,6235	—
Er_3Ru	0,7262	0,9040	0,6200	—
Tm_3Ru	0,7260	0,8986	0,6173	—
Lu_3Ru	0,7247	0,8915	0,6131	—
Y_3Ru	—	—	—	—

вится конгруэнтно при 1158 °С, стехиометрический состав 47,2 % (ат.) Ru. Остальные три соединения Ru_4U_3, Ru_5U_3 и Ru_3U образуются по перитектической реакции при 1163, 1182 и 1856 °С соответственно.

Вследствие полиморфизма урана в системе наблюдаются следующие фазовые превращения $\gamma \rightleftarrows \beta$ при 681 °С по эвтектоидной реакции, $\beta \rightleftarrows \alpha$ при 625 °С.

Максимальная растворимость Ru в γ-U, β-U и α-U составляет ~7,5; 2 и 1,1 % (ат.).

В работе [349] идентифицировано соединение Ru_3U_2, температура его образования 1025±5 °С.

Ru—Th. Диаграмма построена во всем интервале концентраций по данным рентгеноструктурного, металлографического и дифференциального термического анализа литых и отожженных сплавов [350]. Обнаружено четыре интерметаллических соединения Ru_3Th_7, Ru_2Th_3, RuTh и Ru_2Th (рис. 5.56), эвтектическая точка соответствует:

t, °С	1262	1388	1388	1438	>1500
Ru, % (ат.) . .	16	37	41	57	73

Ru—Pu. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций [351] (рис. 5.57). Растворимость Ru в ε-Pu составляет примерно 3 % (ат.), растворимость в δ- и β-фазах существенно меньше.

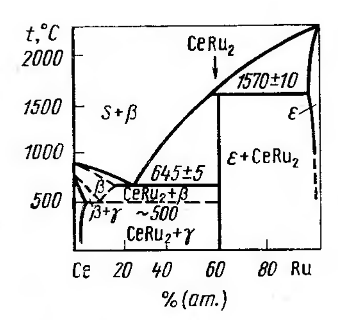


Рис. 5.53. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ce

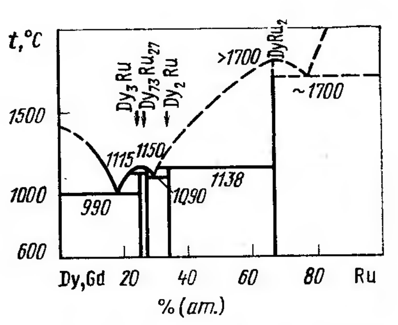


Рис. 5.54. Диаграммы состояния сплавов системы Ru—Gd, Dy

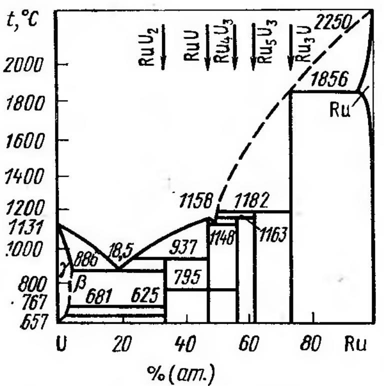


Рис. 5.55. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—U

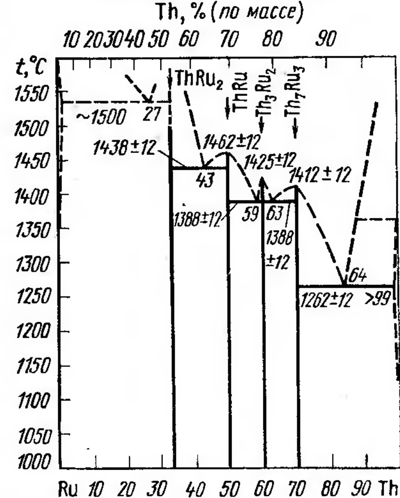


Рис. 5.56. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Th

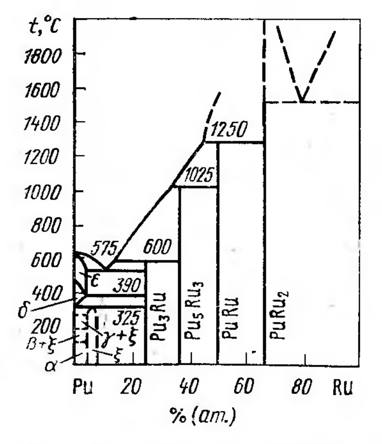


Рис. 5.57. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Pu

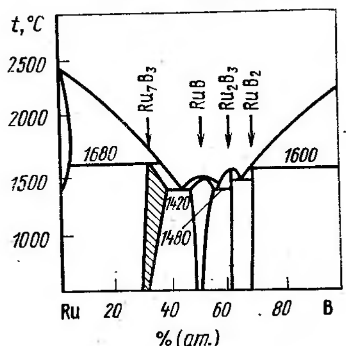


Рис. 5.58. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—B

ТАБЛИЦА 5.5

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ТРАНСУРАНОВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Соединения	Сингония	Структурный тип	Параметры решетки, нм		
			a	b	c
RuU_2	Монокл.	—	1,3106±0,00014	0,3343±±0,00002	0,5202±±0,0009
RuU	—	CsCl	—	—	—
Ru_3U	О. ц. к.	Cu_3Au	0,3980±0,0002	—	—
Ru_3U_2	»	—	1,2895±0,0001	—	—
Ru_3Th_7	Гекс.	Th_7Fe_3	0,9969±0,0003	—	0,6302±±0,002
RuTh	Орто-ромб.	CrB	0,3878±0,002	1,129±0,001	0,4071±±0,0002
Ru_2Th	Г. ц. к.	$MgCu_2$	0,7657±0,0002	—	—
RuPu	О. ц. к.	CsCl	—	—	—
Ru_2Pu	Г. ц. к.	$MgCu_2$	0,7472—0,7476±±0,0002	—	—
$RuPu_{19}$	—	ξ	—	—	—

Растворимость Pu в Ru не обнаружена. Диаграмма состояния характеризуется наличием пяти соединений: $RuPu_{19}$, $RuPu_3$, Ru_3Pu_5, RuPu и Ru_2Pu. Фаза переменного состава $RuPu_{19}$ имеет область гомогенности от 3 до 7 % (ат.) Ru. Соединение Ru_2Pu плавится конгруэнтно при температуре выше 1600 °C. Изменение параметров решетки этого соединения свидетельствует о наличии области гомогенности около состава 1 % (ат.). Теоретическая плотность его $14{,}03\cdot10^{-3}$ кг/м³. Соединение RuPu при температуре выше 1400 °C обладает структурой типа CsCl, его теоретическая плотность $14{,}84\cdot10^{-3}$ кг/м³. Параметры решеток и типы структур Ru_3Pu_5 и $RuPu_3$ не установлены. В сплаве, содержащем 3 % (ат.) Pu, путем закалки из ε-области была зафиксирована δ-фаза (a=0,4630 нм), которая при пластической деформации превращается в α-фазу. Параметры кристаллических структур соединений Ru с трансурановыми элементами приведены в табл. 5.5.

Ru—B. Диаграмма состояния, построенная во всем интервале концентраций на основе металлографических и рентгеновских исследований (рис. 5.58), приводится по данным [339]. В работе подтверждено существование боридов рутения (Ru_7B_3, RuB, Ru_2B_3 и RuB_2) и измерена их твердость. В более ранних работах сообщалось о существовании соединений RuB_3, Ru_2B_5, $Ru_{11}B_8$, Ru_2B, а два из них Ru_2B_5 и $Ru_{11}B_8$ были идентифицированы [352, 353]. По данным [339], RuB и Ru_2B_3 плавятся конгруэнтно при 1500 и 1550 °C соответственно. Эвтектическое превращение наблюдается при 1420 °C; эвтектическая точка соответствует 44 % (ат.) B, а при 1480 °C — 56 % (ат.) B. В ряде работ борид Ru_7B_3 соответствует стехиометрии Ru_2B [340]. Сведения о соединениях приведены в табл. 5.6.

Ru—Al. На основании металлографических и рентгеновских исследований диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций [339] (рис. 5.59). Максимальная растворимость Al ~8 % (ат.). Со стороны Ru при температуре 1920 °C и ~30 % (ат.) Al наблюдается эвтектическое взаимодействие. По данным [339], в системе существует шесть химических соединений: RuAl, Ru_2Al_3, $RuAl_2$, $RuAl_6$, $RuAl_3$, $RuAl_{12}$ (см. табл. 5.6). Температура плавления RuAl и $RuAl_6$ 2100 и 1360 °C соответственно. Ru_2Al_3 образуется в результате перитектической реакции при ~1600 °C. Фазы RuAl и $RuAl_6$ вступают в эвтектическое взаимодействие при 1300 °C. Структурный тип фазы $RuAl_2$ дополнительно исследовался другими методами; результаты исследований представлены в табл. 5.6. В работах [355, 356] сообщалось о существовании соединений Ru_4Al_{13} и Ru_2Al_5. Соединение Ru_4Al_{13} возможно соответствует соединению, обнаруженному ранее в работе [339]. Исследования, проведенные с помощью металлографического, рентгеновского и высокотемпературного термического анализов, подтвердили наличие в системе соединений RuAl, $RuAl_2$, Ru_4Al_{13} и $RuAl_6$. Фаза $RuAl_2$ образуется по перитектической реакции

ТАБЛИЦА 5.6

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ЭЛЕМЕНТАМИ III ГРУППЫ

Соединение	Сингония	Структурный тип	Периоды решеток, нм			HV, МПа	Литература
			a	b	c		
Ru_7B_3	Гекс.	Th_7Fe_3	0,7456	—	0,4713	8500	339,353
RuB	О. ц. к.	WC	0,697	—	—	14 000	339,340
RuB	—	—	0,702	—	—	—	339
			0,289	—	1,281	12 000	339
RuB_2	Ромб.	—	0,46443	0,28668	0,40049	15 000	337,338
RuB_2	—	—	0,4645	0,2865	0,4045	—	350,353
Ru_2B_5	Гекс.	W_2B_5	0,289	—	1,281	—	352,353
$Ru_{11}B_8$	Ромб.	Ni_4B_3	1,1609	1,1342	0,2839	—	353
RuAl	О. ц. к.	CsCl	0,303	—	—	6180	339,340
Ru_2Al_3	Гекс.	—	0,405—0,407	—	0,122—0,132	—	339
$RuAl_2$	Тетр.	CaC_2 ($MoSi_2$)	0,440—0,446	—	—	—	339
$RuAl_2$	Орто-ромб.	$TiSi_2$	0,802	0,474	0,879	—	354
$RuAl_2$	Орто-ромб.	$TiSi_2$	0,8012	0,4717	0,7785	—	355
$RuAl_3$	Гекс.	$TiNi_3$	0,481	—	0,781	—	339
$RuAl_{12}$	О. ц. к.	—	0,812	—	—	—	339
RuGa	О. ц. к.	CsCl	0,3010	—	—	—	357
$RuGa_2$	Ромб.	$TiSi_2$	0,8184	0,4749	0,8696	—	357
$RuGa_3$	Тетр.	$CoGa_3$	0,646	—	—	—	356
$RuIn_3$	Тетр.	$CoGa_3$	0,6993	—	0,7240	—	358
Ru_3I	Гекс.	—	0,2971	—	0,4689	—	358
Ru_3In	—	Mg_3Cd	0,5942	—	—	—	358

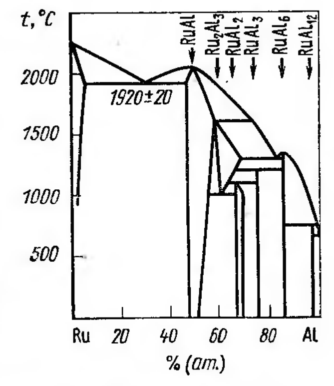


Рис. 5.59. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Al

при температуре выше 1800 °C. Ru_4Al_{13} образуется с открытым максимумом при 1500 °C и вступает в эвтектическое равновесие с соединением $RuAl_2$ при 1390 °C. $RuAl_6$ образуется при 790 °C [45].

Ru—Ga. Имеются данные об образовании интерметаллидов RuGa, $RuGa_2$, $RuGa_3$ (см. табл. 5.6). Исследования проводились на образцах в виде порошков рентгеновским методом. В работе [357] установлено существование соединения RuGa на образцах, закаленных с 1000 °C. При этом фаза RuGa находится в равновесии с твердым раствором на основе рутения. В рутении растворяется незначительное количество галлия.

Ru—In. Проводилось рентгеновское изучение сплавов Ru с 10, 25, 40, 50, 67, 75 и 90 % (ат.) In. Установлена незначительная растворимость компонентов в твердом состоянии. Обнаружено существование соединений $RuIn_3$ и Ru_3In. Соединение Ru_3In нестабильно и распадается на $RuIn_3$ и Ru [358]. Данные о структуре соединений приводятся в табл. 5.6.

Взаимодействие рутения с элементами IV группы Ru—Ti. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций с помощью металлографических рентгеновских исследований и дифференциального термического анализа.

Максимальная растворимость Ti в Ru около 14 % (ат.), при 1100 °C она равна 10 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в β-Ti, 24 % (ат.), при 1100 °C — 21 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в α-Ti около 1 % (ат.). Соединение TiRu кристаллизуется из расплава при 2150 °C [359] (2120 °C [360]) в структуру типа CsCl с периодом решетки $a=0{,}3061$ нм при 50 % (ат.) Ti. Температура эвтектического взаимодействия между твердым раствором на основе Ru и TiRu 1760 °C [359] (1855 °C [360]). В работе [359] установлена эвтектическая кристаллизация между β-Ti и TiRu при 1540 °C. По данным [360, 361], сплавы, богатые Ti, кристаллизуются из расплава, образуя пологий минимум на кривой кристаллизации. β-твердый раствор образуется по перитектической реакции при температуре 1575 °C [360, 361]. Диаграмма состояния приведена на рис. 5.60 по данным [360], низкотемпературная часть ее (ниже 900 °C) — по данным [359, 361].

Ru—Zr. Диаграмма состояния построена методами металлографическим, рентгеновским, дифференциальным термическим анализом во всем интервале концентраций [359] (рис. 5.61). Максимальная растворимость Zr в Ru составляет ~2,5 % (ат.), Ru в β-Zr ~11 % (ат.), в α-Zr <1 % (ат.). В системе обнаружено соединение $ZrRu_2$ [область гомогенности при 1840 °C ~3 % (ат.)] со структурой типа $MgZn_2$ ($a=0{,}5141$ и $c=0{,}8507$ нм).

Соединение ZrRu типа CsCl ($a=0{,}324$ нм) имеет область гомогенности около 7 % (ат.) и испытывает мартенситное превращение при понижении температуры [9]. В работе [362] не обнаружен эвтектоидный распад β-твердого раствора вплоть до 600 °C и обнаружена ω-фаза ($a=0{,}4997$, $c=0{,}3134$ нм, $c/a=0{,}627$).

Ru—Hf. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций методами металлографическим, рентгеновским, измерением температуры плавления (рис. 5.62) [363]. Максимальная растворимость Hf в Ru 5 % (ат.); при 1200 °C — 1,5 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в β-Hf 10 % (ат.) в α-Hf ~1 % (ат.).

В системе обнаружено два соединения. $HfRu_2$ образуется по перитектической реакции при температуре ~1950 °C, имеет структуру типа $MgZn_2$ ($a=0{,}5267$, $c=0{,}8723$ нм). HfRu образуется из расплава при 2400±25 °C и имеет область гомогенности от 37,5 до 50 % (ат.) Hf. HfRu имеет структуру типа CsCl ($a=0{,}3215$ нм) при 40 % (ат.) Hf [9]. Точка эвтектического превращения между HfRu и β-Hf при 1710±

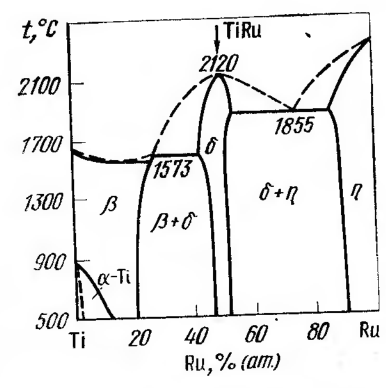



Рис. 5.60. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ti

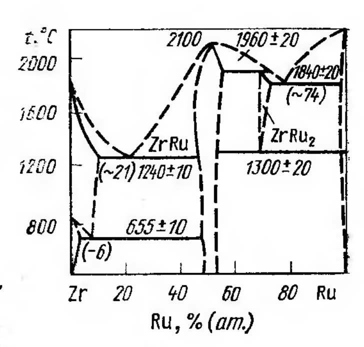


Рис. 5.61. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Zr

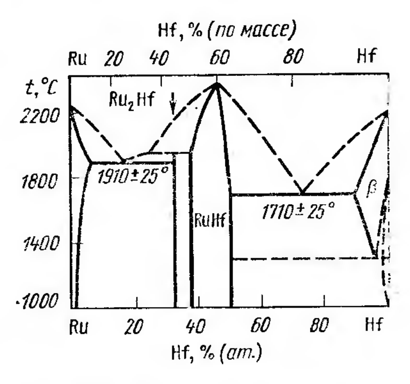


Рис. 5.62. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Hf

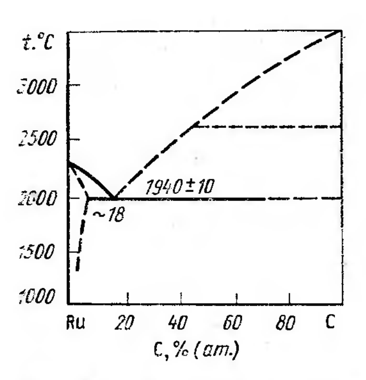


Рис. 5.63. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—C

±25 °C ~72,5 % (ат.) Hf. Изменение абсолютной т. э. д.с. и твердости в зависимости от состава подтверждает положение фазовых областей в системе.

Ru—C. Диаграмма построена методами физико-химического анализа [9] и представляет простую диаграмму эвтектического типа (рис. 5.63). Растворимость C в Ru незначительна и возрастает с повышением температуры. Рядом исследователей методом масс-спектрометрии был обнаружен карбид рутения со структурой WC ($a=0{,}290785$, $c=0{,}282186$ нм, $c/a=0{,}9704$) [340]. Присутствие карбида было обнаружено в интервале температур 2000—2250 °C, энергия диссоциации его 623833,2 Дж/моль (табл. 5.7) [364].

Ru—Si. Диаграмма построена во всем интервале концентраций методами металлографии, рентгеновским, термическим и дюрометрическим [71]. Максимальная растворимость Si в Ru ~2 % (ат.), Ru в Si 3—5 % (ат.). В работе подтверждено существование трех интерметаллических соединений Ru_2Si, RuSi и Ru_2Si_3 (см. табл. 5.7). Ru_2Si образуется по перитектической реакции при температуре выше 1500 °C. RuSi

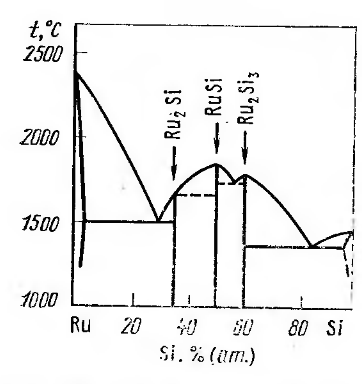


Рис. 5.64. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Si

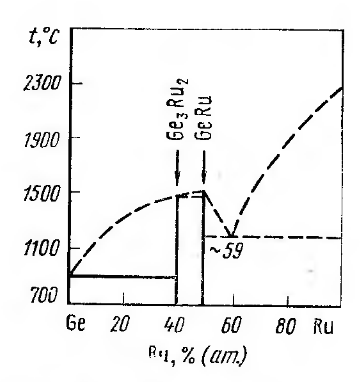


Рис. 5.65. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ge

плавится конгруэнтно и имеет две модификации (типа CsCl и FeSi) при ~50 % (ат.) Ru. Структура типа CsCl стабильна от комнатной температуры до 1340 °C. Ru_2Si_3 плавится конгруэнтно при 1690 °C. Соединение Ru_2Si_3 и твердый раствор на основе кремния взаимодействуют по эвтектической реакции при 1370 °C. Эвтектическая точка соответствует 83 % (ат.) Si. Высказывалось предположение о существовании соединений Ru_3Si_2 и $RuSi_2$, а также Ru_4Si_3 [340]. Диаграмма представлена на рис. 5.64 по данным [365].

Ru—Ge. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций с помощью рентгеновского, металлографического и термического анализов (рис. 5.65) [366]. Взаимная растворимость компонентов практически отсутствует. В системе два соединения Ru_2Ge_3 и RuGe (см.

ТАБЛИЦА 5.7

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ЭЛЕМЕНТАМИ IV ГРУППЫ

Соединение	Структурный тип	Периоды решетки, нм			Литература
		a	b	c	
RuC	WC	0,290785	—	0,282186	340
Ru_2Si	C22	0,5279	0,4005	0,7418	—
RuSi	CsCl	0,290	—	—	—
	FeSi	—	—	—	—
	FeSi	0,4703	—	—	—
Ru_2Si_3	—	1,1075	—	0,8954	—
	—	0,552	—	0,0808	—
Ru_4Si_3	Ru_4Si_3	0,5194	0,4022	1,7134	—
Ru_2Ge_3	—	0,5709	—	0,4650	366
	—	1,1405	—	0,9270	354
RuGe	FeSi	0,4846	—	—	366
Ru_2Sn_3	—	0,6172	—	0,9915	367
$RuSn_2$	$CuAl_2$	0,6389	—	0,5693	367
Ru_3Sn_7	—	0,935	—	—	367
	—	0,9364	—	—	367

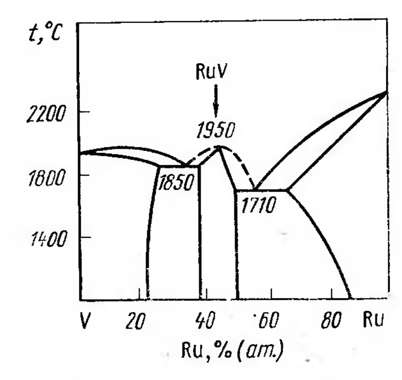


Рис. 5.66. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—V

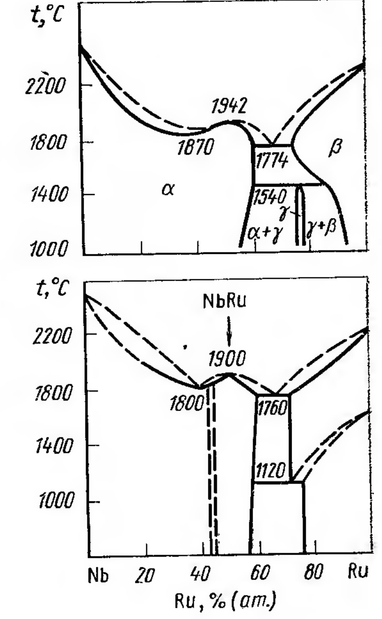


Рис. 5.67. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Nb

табл. 5.7). Ru_2Ge_3 образуется по перитектической реакции при 1460 °C. RuGe плавится конгруэнтно при 1475 °C. Сообщалось о существовании $RuGe_2$, но возможно речь шла о Ru_2Ge_3.

Ru—Sn. При исследовании сплавов в литом и отожженном состояниях рентгеновским методом обнаружено три соединения: Ru_2Sn_3, $RuSn_2$ и Ru_3Sn_7 (см. табл. 5.7). Соединение Ru_2Sn_3 образуется по перитектической реакции, соединение $RuSn_2$ — по перитектической реакции и ниже 700 °C распадается на Ru_2Sn_3 и Ru_3Sn_7. Ru_3Sn_7 плавится конгруэнтно, имеет значительную область гомогенности и находится в равновесии с Sn [367].

Ru—Pb. Ru и Pb не растворяются друг в друге и не образуют соединений [9, 340].

Взаимодействие рутения с элементами V группы

Ru—V. Диаграмма построена во всем интервале концентраций методами физико-химического анализа [9]. Максимальная растворимость V в Ru ~33 % (ат.), при 1000 °C она понижается до 13 % (ат.). Максимальная растворимость Ru в V ~28 % (ат.) и незначительно уменьшается с понижением температуры. Соединение RuV плавится конгруэнтно при ~1950±25 °C, область гомогенности соединения от 48 до 60 % (ат.) V. Соединение имеет слабоискаженную тетрагональную решетку типа CsCl [a=0,296, c=0,306 нм, c/a=1,03 при 58 % (ат.) V], имеются данные о существовании двух фаз: α′ — в области 50 % (ат.) V в интервале температур 1100—1600 °C, α″ — в области 53—76 % (ат.) V при 1500 °C. α′ имеет тетрагональную искаженную структуру типа CsCl (a=0,2945, c=0,3128 нм, c/a=1,062), α″-о. ц. к. — структуру типа CsCl [a=0,3 нм при 54 % (ат.) V и a=0,2998 нм при 75 % (ат.) V] [340]. Это возможно свидетельствует о полиморфном превращении соединения RuV. Между RuV и твердым раствором на основе ванадия, с одной сто-

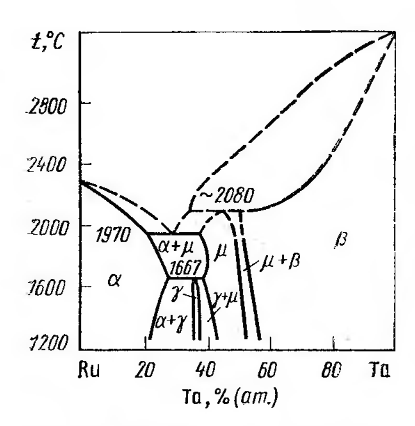


Рис. 5.68. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ta

роны, и твердым раствором на основе рутения, с другой стороны, происходит эвтектическая реакция при 1850 и 1710 °C с эвтектическими точками 52,5 и 41 % (ат.) V соответственно. Положение фазовых областей подтверждено диаграммами состав — свойство (рис. 5.66) [9].

Ru—Nb. Диаграмма состояния приводится по данным [368] и является диаграммой эвтектического типа со значительной взаимной растворимостью компонентов. Эвтектическая точка при температуре 1774 °C 35 % (ат.) Ru. Промежуточная γ-фаза образуется по перитектоидной реакции при 1540 °C и 25 % (ат.) Nb. Ru_3Nb имеет гексагональную решетку (a=0,2750, c=0,4418 нм, c/a=1,607). Максимальная растворимость Nb в Ru 29 % (ат.), Ru в Nb 58 % (ат.), по данным [369]. (рис. 5.67). В сплавах с содержанием 42—60 % (ат.) Nb обнаружено мартенситное превращение. Вблизи эквиатомного состава превращения происходят по двухступенчатому механизму. Высокотемпературная модификация фазы RuNb имеет структуру CsCl, которая при охлаждении превращается в тетрагональную искаженную фазу β′, при дальнейшем охлаждении переходящую в орторомбическую фазу β″ [370, 371]. Предполагается возможность существования двухфазной области между твердым раствором на основе Nb и областью эквиатомных сплавов Ru с Nb [372]. По данным [373], в системе имеется соединение NbRu, конгруэнтно плавящееся при 1900 °C.

Ru—Ta. Диаграмма состояния характеризуется широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов. Максимальная растворимость Ta в Ru 28 % (ат.), Ru в Ta 45 % (ат.). Промежуточная γ-фаза образуется при 38 % (ат.) Ta и имеет тетрагональную или упорядоченную о. ц. к. структуру. μ-фаза существует в интервале 40—50 % (ат.) Ta и имеет упорядоченную о. ц. к. структуру (рис. 5.68) [376]. Исследования структуры, электросопротивления, магнитной восприимчивости показали, что сплавы, близкие к эквиатомному составу [50—52,3 % (ат.) Ta], претерпевают полиморфное превращение: CsCl→гранецентрированная тетрагональная — орторомбическая [375]. В работе [376] изучена богатая Ta часть диаграммы. Показано, что твердый раствор на основе Ta имеет о. ц. к. структуру до 20 % (ат.) Ru. При 30 % Ru структура упорядоченная кубическая (тип CsCl). При 40—45 % (ат.) Ru сплавы имеют тетрагональную решетку.

ТАБЛИЦА 5.8

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ РУТЕНИЕМ С ЭЛЕМЕНТАМИ VB ГРУППЫ [9, 340]

Соединение[1]	Структурный тип	Период решетки, нм		
		a	b	c
Ru_2P	Co_2P	0,5902	0,3895	0,6896
RuP	MnP	0,5520	0,3168	0,6120
RuP_2	Марказитный	0,5115	0,5888	0,2870
		0,51173	0,58932	0,28711
RuAs	MnP	0,57±0,001	0,325±0,001	0,627±0,001
$RuAs_2$	Марказитный (FeP_2)	0.541	0,617	0,296
RuSb	—	0,543	0,618	0,297
$RuSb_2$	Марказитный	0,59524	0,66737	0,31803

[1] Сингония всех соединений ромбическая.

Ru—P. При взаимодействии Ru с P образуется три фосфорида рутения: RuP_2, RuP и Ru_2P_3, которые получены Майзелем [340]. Существование фосфидов указанной стехиометрии подтверждено с помощью рентгеновского фазового анализа [377]. Между моно- и дефосфидами обнаружена двухфазная область без смешиваемости. Монофосфид рутения получают методом прямого спекания порошков рутения и красного фосфора в соотношении 1 : 8 либо в эквивалентных количествах при температуре 650—680 °C в течение 34—68 ч, либо путем нагревания губки рутения с фосфором в тиглях из окиси кремния при 1000 °C. Ru_2P получают при температуре выше 1000 °C в вакууме; методика получения RuP_2 описана в работе [378]. Параметры кристаллических структур соединений приведены в табл. 5.8.

Ru—As. В литературе имеются данные о существовании интерметаллических фаз RuAs и $RuAs_2$, структура которых приведена в табл. 5.8. В работе [379] указанные фазы изучены в отожженном при 700 °C состоянии. Диамагнитные свойства соединения $RuAs_2$ изучены в работе [380].

Ru—Sb. При взаимодействии обнаружено существование двух соединений: RuSb и $RuSb_2$. Соединения получены путем постепенного нагревания порошкообразных компонентов в эвакуированной ампуле до температуры плавления сурьмы. Микротвердость $RuSb_2$ 4200 МПа. Кристаллографические параметры фаз приведены в табл. 5.8. В богатой Sb части диаграммы состояния обнаружено существование эвтектоида или эвтектики [381].

Ru—Bi. В сплавах Ru, содержащих от 80 до 90 % (по массе) Bi, не обнаружено интерметаллических соединений [382]. Растворимость Ru в жидком Bi представлена ниже [383]:

t, °C	550	500	400	350	300
Растворимость, % (ат.) .	0,029	0,025	0,067	0,014	0,010

Соединение RuBi было получено под давлением при температуре 1500 °C. После закалки с 1000 °C фаза обнаруживает сверхпроводящие свойства, $T_к$=5,7 [384].

Взаимодействие рутения с элементами VI группы

Ru—Cr. Диаграмма состояния (рис. 5.69) построена во всем интервале концентраций [383, 384]. С повышением температуры растворимость Cr в Ru увеличивается от 46 % (ат.) при 900 °C до 52,5 % (ат.) при 1600 °C. Растворимость Ru в Cr увеличивается от 19 % (ат.) при 800 °C до 34 % (ат.) при 1600 °C. Эвтектическое равновесие существует в системе при 1610±10 °C и ~2,5 % (ат.) Cr. σ-фаза $RuCr_2$ имеет a=0,910, c=0,466 нм [384] и a=0,9076, c=0,4705 нм [385], образуется при 1600±10 °C и имеет интервал гомогенности ~2 % (ат.). Cr_3Ru образуется при 780 °C и имеет кубическую решетку типа β-W и a=0,4673 нм. Методами рентгеновского и термического анализов подтверждено существование соединений $RuCr_2$ и $RuCr_3$, однако предполагается темпе-

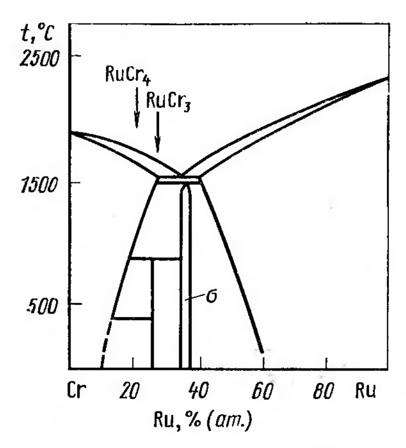


Рис. 5.69. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Cr

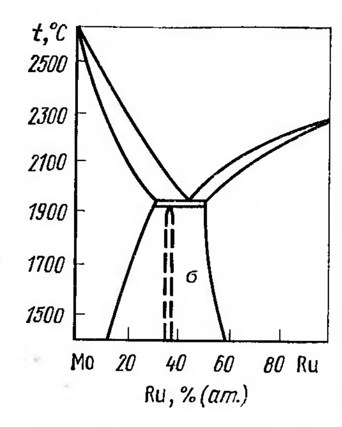


Рис. 5.70. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Mo

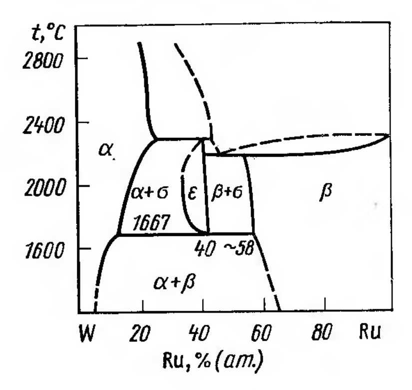


Рис. 5.71. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—W

ратурный интервал существования соединения $RuCr_3$ от 750 до 1000 °С, а эвтектоидный распад σ-фазы при 800 °С. [385]. Существование соединения $RuCr_4$ не было подтверждено в работе [385].

Ru—Mo. Диаграмма состояния построена во всем интервале концентраций методами рентгеновского и микроскопического анализов (рис. 5.70) [386]. Максимальная растворимость Mo в Ru ~51 % (ат.). Растворимость Ru в Mo при температуре эвтектики ~30,5 % (ат), при 1500 °С ~13 % (ат.). Твердые растворы на основе исходных компонентов вступают в эвтектическое взаимодействие при температуре 1945 °С и содержании 41,6 % (ат.). Ru [386]. В более ранних работах эвтектика наблюдается при 1345 °С и 58,4 % (ат.) Ru [9].

В результате перитектоидной реакции между твердыми растворами на основе Ru и Mo при 1920±10 °С и 37±1 % (ат.) Ru образуется σ-фаза, имеющая тетрагональную решетку с параметрами a=0,95575, c=0,49346 нм. Сплавы в области σ-фазы обладают наиболее высокими значениями твердости. Сплав, содержащий 37,1 % (ат.) Ru, имеет максимальную температуру перехода в сверхпроводящее состояние 9,2 К [387].

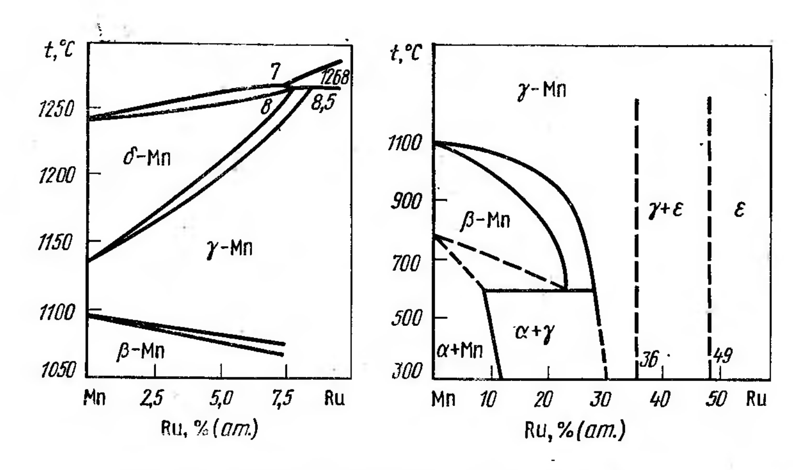


Рис. 5.72. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Mn

Ru—W. Диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.71) [388]. Растворимость W в Ru ~48 % (ат.) при 2200 °С, Ru в W ~23 % (ат.) при 2300 °С. Промежуточная σ-фаза образуется по перитектической реакции при температуре 2300 °С и эвтектоидно распадается при 1667 °С. Стехиометрический состав σ-фазы соответствует формуле W_3Ru_2. При 1700 °С σ-фаза имеет область гомогенности 4 % (ат.), а при 2117 °С — 8 % (ат.). σ-фаза имеет примитивную тетрагональную структуру типа β-U (a=0,955, c=0,496 нм) [389]. При температуре 2205 °С между твердым раствором на основе Ru и σ-фазой наблюдается эвтектическое равновесие. Эвтектическая точка ~55 % (ат.) W.

Ru—O. Систематических исследований системы не проводилось. Сведения об оксидах рутения приводятся в разд. 4, табл. 4.39.

Ru—S. Диаграмма состояния не изучалась, сведения о сульфидах рутения приводятся в разд. 4.12.4. Обнаружены следующие сульфиды рутения: RuS_2 с кубической решеткой типа пирита FeS_2 (a=0,5610±±0,0007 нм) и Ru_9S_8, образующийся при нагревании смеси из Ru и RuS_2 с серой при 950 °С. Выделен сульфид $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$ [378], который не переходит в безводное состояние [9, 340].

Ru—Se. Известно о существовании диселенида RuS_2 с кубической структурой типа пирита (a=0,5935±0,0001 нм). Соединение получено нагреванием смеси компонентов в вакууме при 1200 °С. Соединение диамагнитно [9, 340].

Ru—Te. Известно о существовании соединения $RuTe_2$, которое образуется при 850 °С после нагрева в течение двух часов смеси компонентов. $RuTe_2$ имеет кубическую структуру типа пирита (a=0,6377±±0,0001 нм). Предполагается температура плавления соединения между 400—600 °С. Свойства теллуридов приведены в разд. 4. [9, 340].

Взаимодействие рутения с элементами VII группы

Ru—Mn. Методами рентгеновского и металлографического анализа предварительно построена диаграмма состояния Ru—Mn до 1300 °С. Намечены границы фаз в твердом состоянии (рис. 5.72) [389]. Методами термического, рентгеновского и металлографического анализов для сплавов, богатых Mn, построена высокотемпературная часть диаграммы состояния [390]. δ-Mn образуется по перитектической реакции при

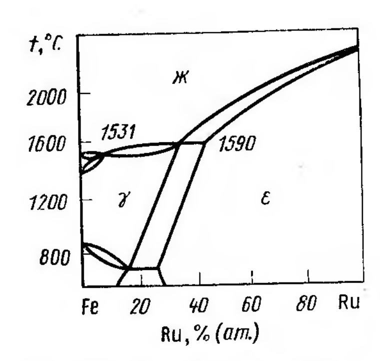


Рис. 5.73. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Fe

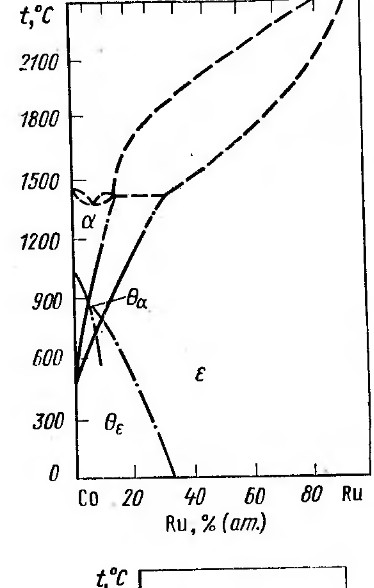


Рис. 5.74. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Co

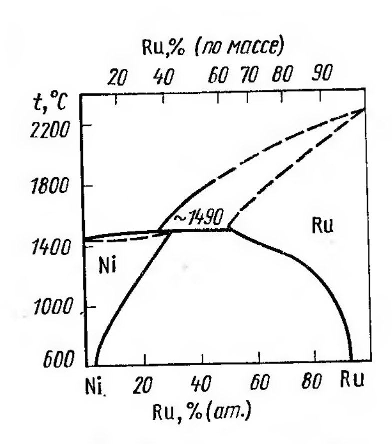


Рис. 5.75. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ni

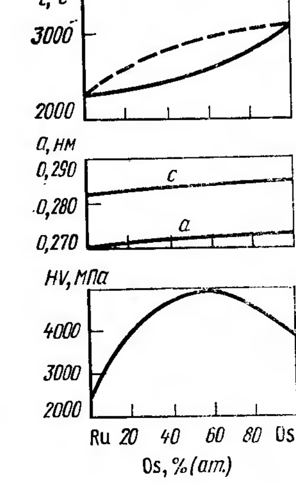


Рис. 5.76. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Os

1268 °C. Предельная растворимость Ru в δ-Mn ~8 % (ат.). Ru расширяет температурный интервал существования γ-Mn.

Ru—Tc. Диаграмма состояния характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов с г. п. у. решеткой [9].

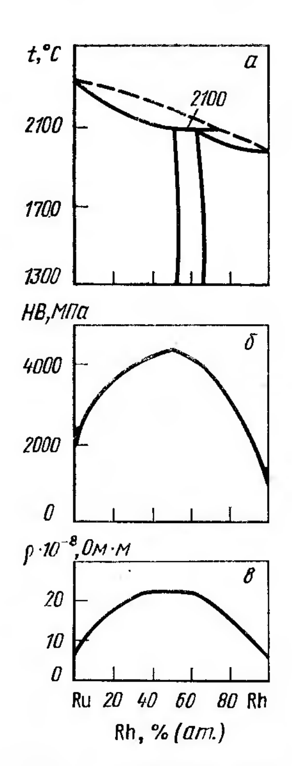


Рис. 5.77. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Rh

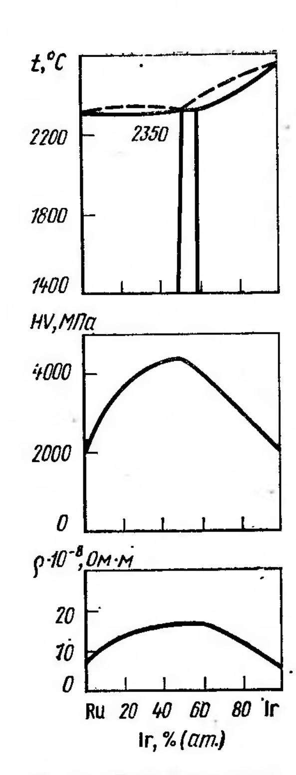


Рис. 5.78. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Ir

Ru—Re. Диаграмма построена во всем интервале концентраций методами металлографического и рентгеновского анализов, измерением температуры плавления и методами построения диаграммы состав — свойство. Диаграмма представляет собой непрерывный ряд твердых растворов [391].

Взаимодействие рутения с элементами VIII группы

Ru—Fe. Диаграмма состояния имеет широкие области твердых растворов на основе Ru и γ-Fe без промежуточных фаз. Растворимость Fe в Ru при 1590 °C ~64,5 % (ат.), Ru в Fe при той же температуре ~29,5 % (ат.). В δ-Fe при перитектической температуре 1536 °C растворяется 5,5 % (ат.) Ru. В α-Fe при эвтектоидной температуре 500 °C растворяется 4,8 % (ат.) Ru, а в Ru растворяется 76,5 % (ат.) Fe (рис. 5.73) [9, 340].

Ru—Co. Диаграмма состояния характеризуется непрерывным рядом твердых растворов на основе Ru и α-Co. Растворимость Ru в Co при 300 °C ~18 % (ат.). Перитектическая реакция протекает при 1450 °C и содержании 16 % (ат.) Ru (рис. 5.74) [340]. Рутений понижает температуру Кюри твердых растворов на основе α-Co и ε-Co.

Ru—Ni. Диаграмма состояния является простой диаграммой перитектического типа. Температура перитектики ~1490 °C (рис. 5.75) [392] (1550 °C по [393]). При температуре перитектики в Ru растворя-

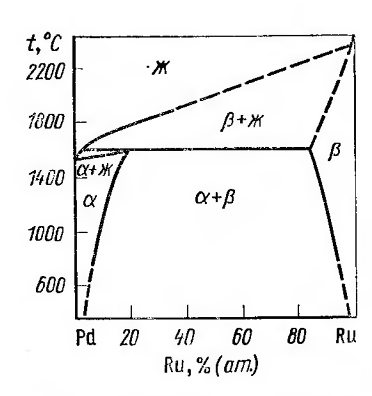


Рис. 5.79. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Pd

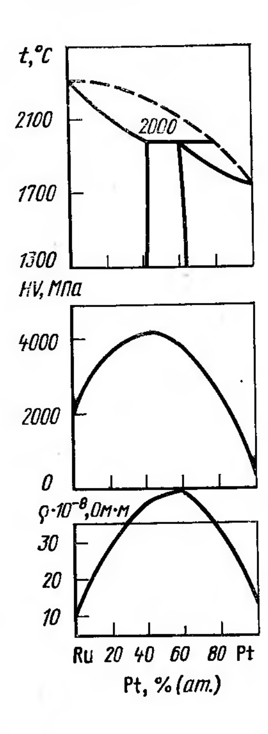


Рис. 5.80. Диаграмма состояния сплавов системы Ru—Pt

ется 48,7 % (ат.) Ni [392] (54 % (ат.) Ni [393]). При 600 °С Ru растворяет 7,2 % (ат.) Ni, растворимость Ru в Ni ~3,1 % (ат.). В работе [394] получены данные о растворимости Ru в Ni при 600 °С и Ni в Ru; она составляет ~30 % (ат.) в обоих случаях [394].

Ru—Os. Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и температур плавления построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [395]. Ru и Os во всем интервале концентраций образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения. Изменение параметров решетки и твердости сплавов представлено на рис. 5.76.

Ru—Rh [9]. Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температур плавления сплавов и измерением их твердости построена диаграмма состояния сплавов во всем интервале концентраций. Диаграмма перитектического типа с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимости Ru в Rh и Rh в Ru составляет ~38 и 50 % (ат.) соответственно. Измерение твердости и удельного электросопротивления сплавов подтвердило положение фазовых областей в этой системе (рис. 5.77).

Ru—Ir. Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температур плавления сплавов, построением диаграмм состав — свойство построена диаграмма во всем интервале концентраций [396]. Диаграмма является простой, перитектического типа с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов. Двухфазная область существует в интервале 44—48 % (ат.) Ru. По данным [332], двухфазная область при 2000 °С существует в интервале 48—54 % (ат.) Ru (рис. 5.78).

Ru—Pd. Диаграмма состояния является простой перитектического типа с двумя ограниченными твердыми растворами на основе исходных компонентов (рис. 5.79) [9]. Существование металлического соединения β-фазы бертолидного типа, обнаруженного Р. С. Поляковой и А. А. Рудницким металлографически, не было подтверждено рентгеновскими исследованиями.

Ru—Pt. Диаграмма состояния является простой перитектического типа с широкими областями твердых растворов без промежуточных фаз [396]. Максимальная растворимость Pt в Ru ~42 % (ат.), Ru в Pt ~42 % (ат.). По данным [397], растворимость Ru в Pt при 1900 °С 70 % (ат.), при 1000 °С — 62 % (ат.). Растворимость Pt в Ru около 20 % (ат.) и мало изменяется с температурой (рис. 5.80).

5.4. Двойные диаграммы состояния осмия

Взаимодействие осмия с элементами I группы

Os—Cu. Измерения электросопротивления богатых медью сплавов показали, что растворимость Os в Cu в твердом состоянии исчезающе мала [9].

Взаимодействие осмия с элементами II группы

Os—Be. Методами оптического и рентгеновского анализов установлено существование соединения Be_2Os [91,34 % (по массе) Os] и $Be_{17}Os_3$ с о. ц. к решеткой (a=1,1342 нм) [9].

Os—Mg. Известно об образовании эвтектики вблизи чистого магния [9].

Взаимодействие осмия с элементами III группы

Os—Y. Методами термического, микроструктурного и рентгеновского фазового анализов, а также с помощью диаграмм состав — свойство построена диаграмма состояния, представленная на рис. 5.81. В системе обнаружены два соединения YOs_2 и Y_3Os. Растворимость компонентов незначительна. Параметры решетки и тип структуры соединений представлены в табл. 5.9 [332].

Os—Yb. Методами термического, рентгеновского и металлографического анализов построена схематическая диаграмма состояния [398]. Наблюдалась несмешиваемость жидкого Yb с соединением $YbOs_2$. Тип кристаллической структуры и параметры решетки соединения $YbOs_2$ приведены в табл. 5.9, рис. 5.82.

Os — Pr. В системе наблюдается эвтектическое взаимодействие. Растворимость Os в β-Pr~0,43 % (ат.), α-Pr~0,2 % (ат.) (рис. 5.83).

При взаимодействии Os со Sc, Y, РЗМ образуются соединения ROs_2— Лавес-фаза, а также соединения типа R_3Os. Типы структур и параметры решетки соединений приведены в табл. 5.9.

Os — B, Al, Ga. В этих системах известны соединения, параметры решетки которых представлены в табл. 5.10 [9, 332].

Взаимодействие осмия с актиноидами

Os — Th. Методами металлографического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояний (рис. 5.84) [9]. Растворимость Os в Th при 1000 °С составляет 1 % (ат.). В системе обнаружены соединения: Th_7Os_3 (структура типа Th_7Fe_3, a=1,0031, c=0,6296 нм), $ThOs_2$ (структура типа $MgCu_2$, a=0,7705 нм), $ThOs_x$ [при 40 % (ат.) Os]. Между Th_7Os_3 и Th образуется эвтектика при 13±1 % (ат.) Os. $ThOs_2$ образует эвтектику с Os при 85±1 % (ат.) Os.

Os — U. Методами металлографического анализа и измерением температур плавления построена диаграмма во всем интервале концентраций (рис. 5.85) [332]. Растворимость U в твердом Os менее 1 % (ат.),

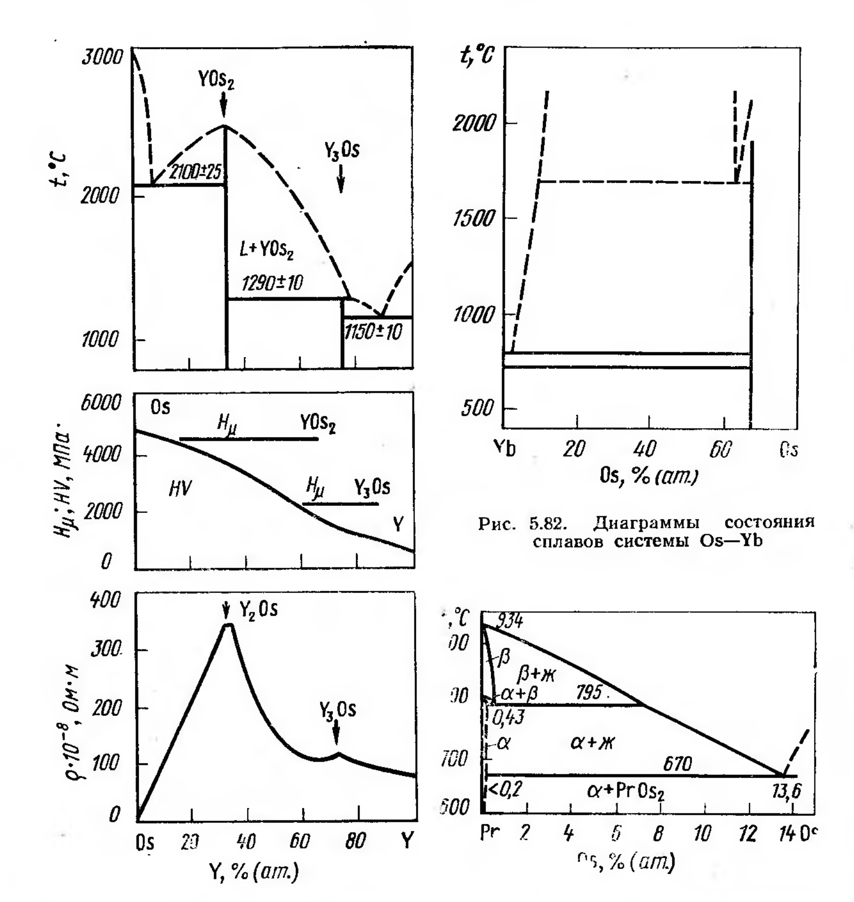


Рис. 5.81. Диаграмма состояния и диаграмма состав—свойства системы Os—Y

Рис. 5.82. Диаграммы состояния сплавов системы Os—Yb

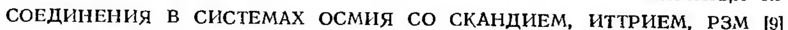
Рис. 5.83. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Pr

а Os в U 0,5 % (ат.). В системе известны соединения UOs_2, U_5Os_4, U_2Os, U_3Os. Соединение UOs_2 имеет структуру типа $MgCu_2$.

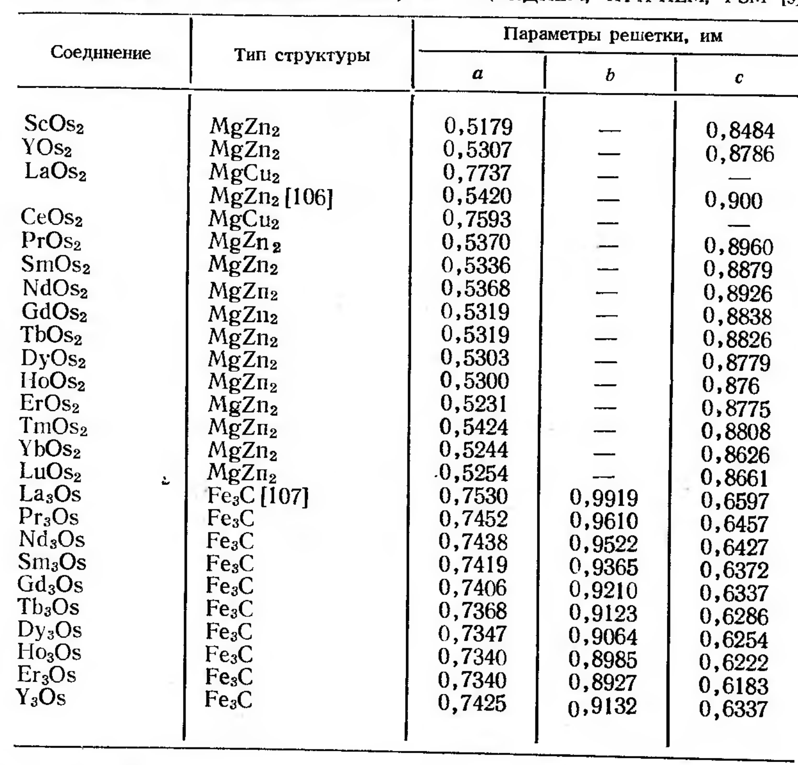
Взаимодействие осмия с элементами IV группы

Os—Ti. Методами металлографического, рентгенографического, дифференциально-термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций. Максимальная растворимость Ti в Os 22 % (ат.). Максимальная растворимость Os в β-Ti ~23 % (ат.), в α-Ti ~1 % (ат.) при 600 °C.

В системе образуется соединение TiOs со структурой типа CsCl, период решетки которого увеличивается с повышением содержания Ti от 0,308 до 0,312 нм. Соединение имеет область гомогенности ~10 % (ат.) Ti. При 2100 °C и 35 % (ат.) Ti наблюдается эвтектическая реакция (рис. 5.86). Os стабилизирует β-фазу Ti и резко снижает температуру β⇄α превращения.


ТАБЛИЦА 5.9

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ СО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ, РЗМ [9]



Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
$ScOs_2$	$MgZn_2$	0,5179	—	0,8484
YOs_2	$MgZn_2$	0,5307	—	0,8786
$LaOs_2$	$MgCu_2$	0,7737	—	—
	$MgZn_2$ [106]	0,5420	—	0,900
$CeOs_2$	$MgCu_2$	0,7593	—	—
$PrOs_2$	$MgZn_2$	0,5370	—	0,8960
$SmOs_2$	$MgZn_2$	0,5336	—	0,8879
$NdOs_2$	$MgZn_2$	0,5368	—	0,8926
$GdOs_2$	$MgZn_2$	0,5319	—	0,8838
$TbOs_2$	$MgZn_2$	0,5319	—	0,8826
$DyOs_2$	$MgZn_2$	0,5303	—	0,8779
$HoOs_2$	$MgZn_2$	0,5300	—	0,876
$ErOs_2$	$MgZn_2$	0,5231	—	0,8775
$TmOs_2$	$MgZn_2$	0,5424	—	0,8808
$YbOs_2$	$MgZn_2$	0,5244	—	0,8626
$LuOs_2$	$MgZn_2$	0,5254	—	0,8661
La_3Os	Fe_3C [107]	0,7530	0,9919	0,6597
Pr_3Os	Fe_3C	0,7452	0,9610	0,6457
Nd_3Os	Fe_3C	0,7438	0,9522	0,6427
Sm_3Os	Fe_3C	0,7419	0,9365	0,6372
Gd_3Os	Fe_3C	0,7406	0,9210	0,6337
Tb_3Os	Fe_3C	0,7368	0,9123	0,6286
Dy_3Os	Fe_3C	0,7347	0,9064	0,6254
Ho_3Os	Fe_3C	0,7340	0,8985	0,6222
Er_3Os	Fe_3C	0,7340	0,8927	0,6183
Y_3Os	Fe_3C	0,7425	0,9132	0,6337

Os — Zr. Методами металлографического, рентгеновского фазового и дифференциально-термического анализов, а также измерением температуры начала плавления сплавов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [402].

ТАБЛИЦА 5.10

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С БОРОМ, АЛЮМИНИЕМ И ГАЛЛИЕМ

Соединения	Тип структуры или пространственная группа	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
OsB_2	*Pmmn*	0,4684	0,2872	0,4076
Os_2B_5	W_2B_5	0,46832	0,28717	0,40761
		0,291	—	1,291
Os_2Al_3	Au_2Nb_3	0,311	—	1,416
OsAl	CsCl	0,3006	—	—
$OsAl_2$	$MoSi_2$	0,316	—	0,838
Os_4Al_{13}	Fe_4Al_{13}	1,764	0,4228	0,7773, β = 115,15°
$OsGa_3$	$CoGa_3$	0,649	—	0,674

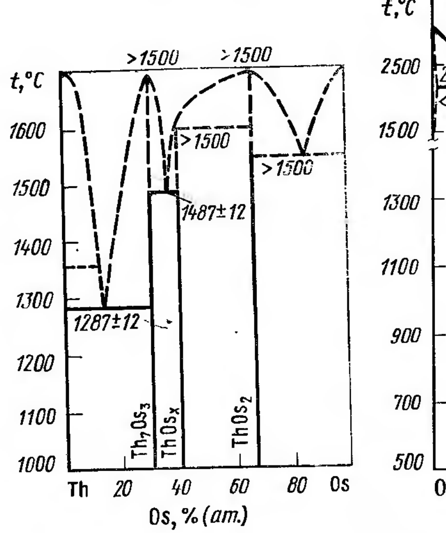


Рис. 5.84. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Th

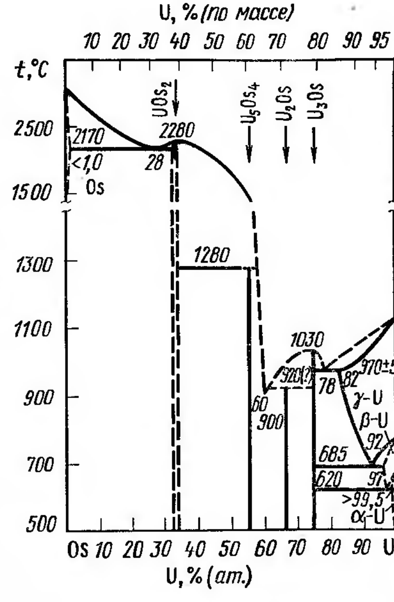


Рис. 5.85. Диаграмма состояния сплавов системы Os—U

В системе подтверждено существование трех промежуточных фаз на основе соединений $Zr_{11}Os_4$, ZrOs, $ZrOs_2$. Тип структуры и параметры решетки соединений приведены в табл. 5.11. Соединение $ZrOs_2$ при температурах выше 1700 °С имеет область гомогенности. Os стабилизирует твердый раствор на основе β-Zr (рис. 5.87). Растворимость Os в β-Zr при эвтектической температуре 1270 °С ~14 % (ат.), в α-Zr <1 % (ат.) при 500 °С [403].

Os—Hf. В системе обнаружено два соединения HfOs и $HfOs_2$, параметры решетки которых приводятся в табл. 5.11. Рентгеновские исследования монокристалла HfOs позволили обнаружить мартенситное превращение в интервале температур от —120 до +20 °С [9].

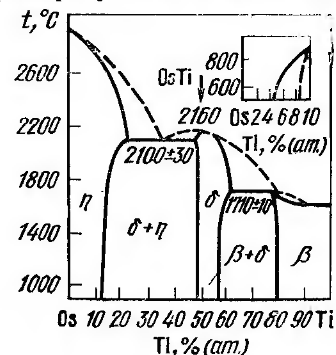


Рис. 5.86. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Ti

ТАБЛИЦА 5.11

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С ТИТАНОМ, ЦИРКОНИЕМ, ГАФНИЕМ [9]

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм	
		a	*c*
TiOs	CsCl	0,308—0,312	—
$Zr_{11}Os_4$	Г. ц. к.	1,3428	—
ZrOs	CsCl	0,326	—
$ZrOs_2$	$MgZn_2$	0,5219	0,8538
HfOs	CsCl	0,3239	—
$HfOs_2$	$MgZn_2$	0,5184	0,8468

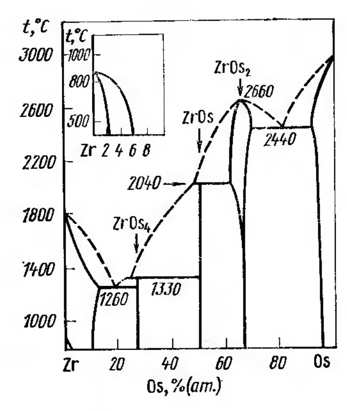


Рис. 5.87. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Zr

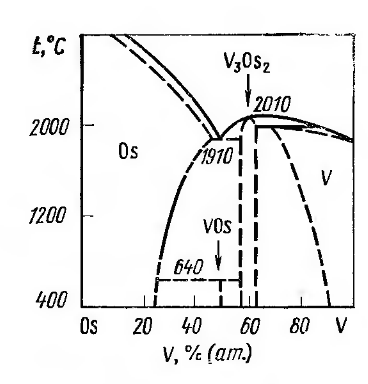


Рис. 5.88. Диаграмма состояния сплавов системы Os—V

Os—Si. В системе обнаружено четыре химических соединения OsSi, $OsSi_2$, Os_2Si_3 и $OsSi_3$. Сплавы со стороны Os плавятся при температуре выше 1960 °С. Эвтектика со стороны Si наблюдается при температуре 1360 °С. Параметры решетки соединений приведены в табл. 5.12 [9].

Os — Ge. В системе обнаружено соединение $OsGe_2$ [9].

Os — Sn. Компоненты практически нерастворимы и не образуют промежуточных фаз [9].

Взаимодействие осмия с элементами V группы

Os—V. Методами металлографического, рентгеновского и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.88). Максимальная растворимость V в Os 46 % (ат.) при эвтектической температуре. Максимальная растворимость Os в V 31 % (ат.). Соединение VOs образуется по перитектоидной реакции при 640 °С. Соединение V_3Os_2 образуется из расплава при 2140 °С. Параметры решеток соединений приведены в табл. 5.13 [9].

Os — Nb. Методами микроскопического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов построена диаграмма во всем интервале концентраций (рис. 5.89) [9]. Растворимость Nb в Os при 2270 °С

ТАБЛИЦА 5.12

СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С КРЕМНИЕМ, ГЕРМАНИЕМ [9]

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм		
		a	*b*	*c*
OsSi	Модификация FeSi	0,4279	—	—
$OsSi_2$	$OsGe_2$	0,877	0,300	0,738; β = 118° 30′
Os_2Si_3	Ru_2Si_3	1,115	—	0,8962
$OsSi_3$	Не определен	—	—	—
$OsGe_2$	—	0,8995	0,3094	0,7685; β = 119° 10′

~27 % (ат.). Растворимость Os в Nb при 2175 °C ~19 % (ат.), а при 1975 °C ~17 % (ат.).

В системе наблюдались 3 фазы, имеющие значительные области гомогенности: χ-фаза [35—50 % (ат.) Nb], σ-фаза [55—73 % (ат.) Nb при 1975 °C и до 65 % (ат.) Nb при понижении температуры], β-фаза [70,5—75,0 % (ат.) Nb]. Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 5.13.

Периоды решетки твердых растворов на основе Nb изменяются от 0,3233 до 0,3263 нм, а на основе Os: *a* от 0,2752 до 0,2762 нм, *c* от 0,4368 до 0,4415 нм, $c/a = 1{,}587 \div 1{,}598$.

Рис. 5.89. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Nb

Os — Ta. Методами металлографического, рентгеновского, микрорентгеноструктурного анализов и измерением температуры плавления построена диаграмма состояний во всем интервале концентраций (рис. 5.90).

Имеются данные о растворимости при температуре 2200 °C: 22 % (ат.) Ta в Os и 14 % (ат.) Os в Ta. В системе две промежуточные фазы γ и σ. Параметры решетки фаз приведены в табл. 5.13.

Os — P, As, Sb, Bi. Соединения и параметры их решеток приводятся в табл. 5.13.

Соединений Os с Bi не обнаружено и растворимость Os в Bi исчезающе мала.

Взаимодействие осмия с элементами VI группы

Os — Cr. Методами дифференциально-термического, микроскопического и рентгеноструктурного анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.91) [332].

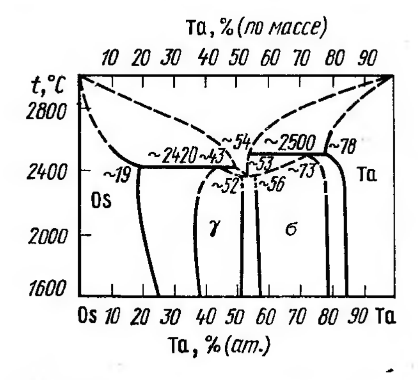


Рис. 5.90. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Ta

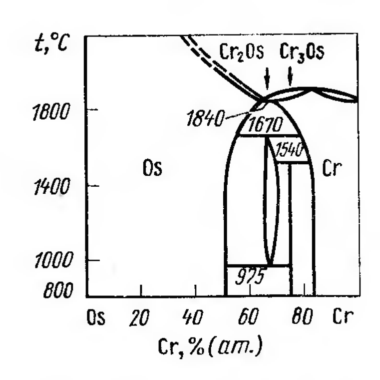
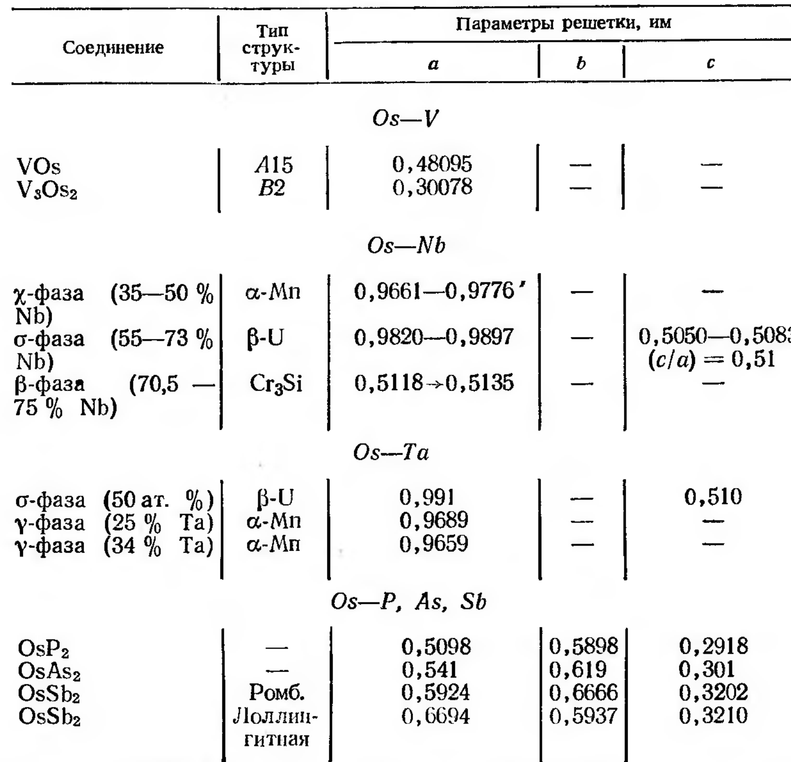
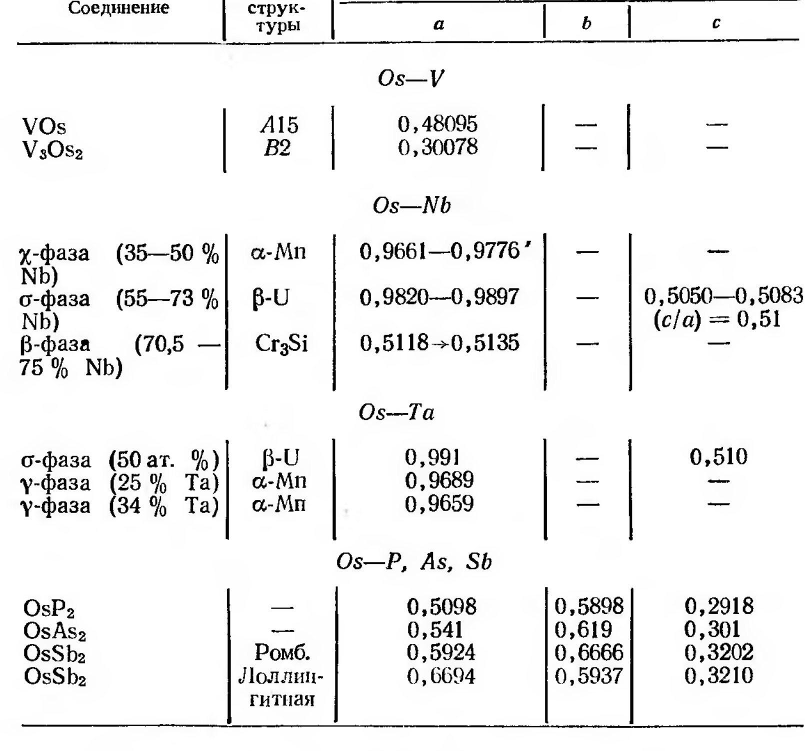


Рис. 5.91. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Cr

ТАБЛИЦА 5.13

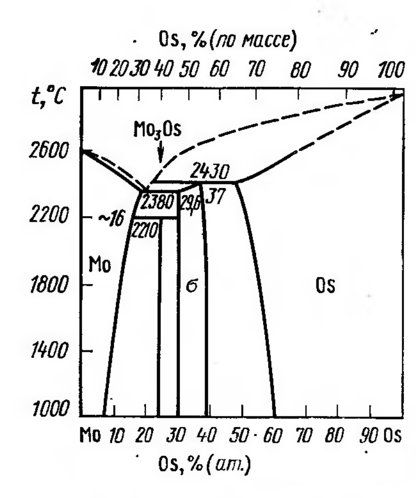
СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОСМИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ V ГРУППЫ

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм		
		a	*b*	*c*
Os—V				
VOs	A15	0,48095	—	—
V_3Os_2	B2	0,30078	—	—
Os—Nb				
χ-фаза (35—50 % Nb)	α-Mn	0,9661—0,9776	—	—
σ-фаза (55—73 % Nb)	β-U	0,9820—0,9897	—	0,5050—0,5083 (*c*/*a*) = 0,51
β-фаза (70,5 — 75 % Nb)	Cr_3Si	0,5118→0,5135	—	—
Os—Ta				
σ-фаза (50 ат. %)	β-U	0,991	—	0,510
γ-фаза (25 % Ta)	α-Mn	0,9689	—	—
γ-фаза (34 % Ta)	α-Mn	0,9659	—	—
Os—P, As, Sb				
OsP_2	—	0,5098	0,5898	0,2918
$OsAs_2$	—	0,541	0,619	0,301
$OsSb_2$	Ромб.	0,5924	0,6666	0,3202
$OsSb_2$	Лоллингитная	0,6694	0,5937	0,3210

Растворимость Cr в Os ~50 % (ат.), Os в Cr ~18 % (ат.) в интервале температур 1000—1500 °C. Соединение Cr_3Os образуется по перитектоидной реакции при температуре 1540 °C. Соединение имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние 4,03 K. Соединение Cr_2Os (σ-фаза) образуется по перитектоидной реакции при 1670 °C и распадается по эвтектической реакции при 975 °C. Область гомогенности соединения ~5 % (ат.). Имеются данные [9] об образовании σ-фазы из расплава и большей области ее гомогенности. Параметры кристаллической структуры фаз приведены в табл. 5.14.

Os — Mo. Методами рентгеновского и металлографического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.92) [332]. Максимальная растворимость Os в Mo ~19,5 % (ат.). Максимальная растворимость Mo в Os 52 % (ат.) и 39 % (ат.) при 1000 °C. Эвтектика между твердым раствором на основе Mo и σ-фазой образуется при 2380 °C и 20,5 % (ат.) Os. Промежуточная фаза Mo_3Os существует в интервале 24—25,5 % (ат.) Os, σ-фаза образуется по перитектической реакции. В интервале 2200—1000 °C σ-фаза существует в интервале от 30 до 39 % (ат.) Os. Параметры решеток промежуточных фаз приведены в табл. 5.14.



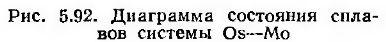


Рис. 5.92. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Mo

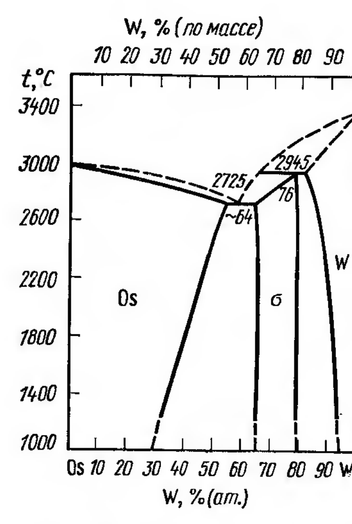


Рис. 5.93. Диаграмма состояния сплавов системы Os—W

Os — W. Методами рентгеновского и металлографического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.93). Максимальная растворимость W в Os ~54 %, Os в W ~18,5 %. В системе обнаружено образование одной промежуточной σ-фазы в интервале концентраций 65—80 % (ат.) W. Имеются данные о другом интервале существования σ-фазы [50—75 % (ат.) W], а также о существовании фазы при 25 % (ат.) W после отжига при 1000 °С. Параметры σ-фазы приведены в табл. 5.14 [9].

Os — S, Se, Te. Известно об образовании соединений типа OsR_2 с кубической решеткой типа пирита FeS_2. Параметры (*a*) соединений: OsS_2 — 0,565; $OsSe_2$ — 0,5945; $OsTe_2$ — 0,6382 нм [9].

ТАБЛИЦА 5.14

СОЕДИНЕНИЯ ОСМИЯ С ХРОМОМ, МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм	
		a	*b*
Cr_3Os	β-W	0,4677	—
		0,4684	—
Cr_2Os (σ-фаза)	β-U	0,9107	0,4696
Mo_3Os (24,5 % Os)	—	0,49712	—
Cr_2Os (σ-фаза)	β-U	0,904	0,460
Mo_3Os (25 % Os)	—	0,49693	—
σ-фаза (30 % Os)	Тетр.	0,9632	0,4950
(37,5 % Os)		0,9613	0,4935
WOs [σ-фаза; 65—80 % (ат.) W]	β-U	0,9625→0,9670	0,4975→0,5015

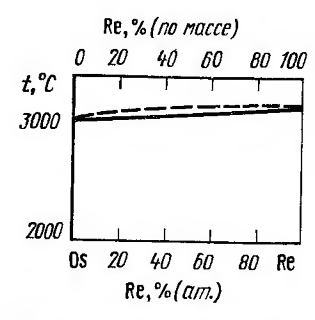
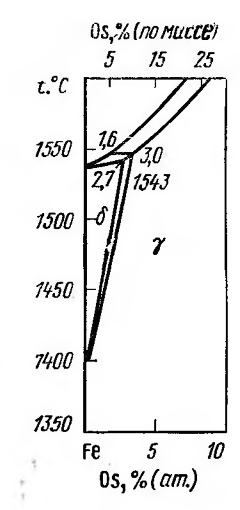
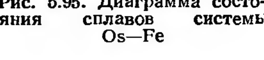


Рис. 5.94. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Re




Рис. 5.95. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Fe

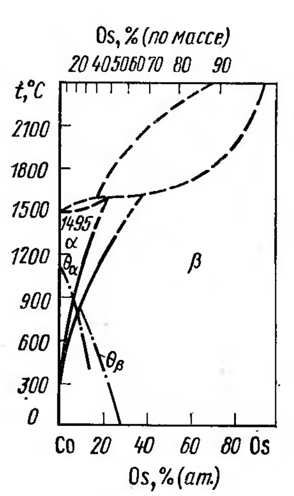


Рис. 5.96. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Co

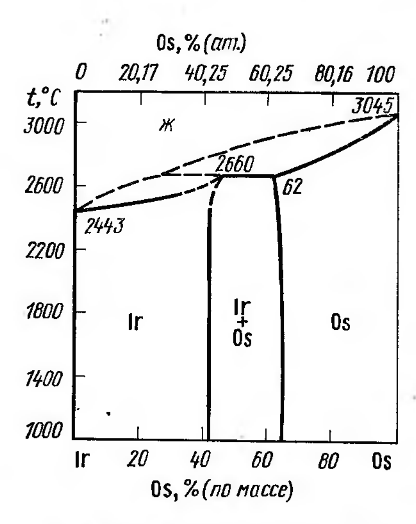


Рис. 5.97. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Ir

Взаимодействие осмия с элементами VII группы

Os — Mn. О взаимодействии данных нет.

Os — Tc. На основании рентгеновской металлографии сплавов, полученных последовательным разбавлением и закалкой от 700 °С, установлена полная взаимная растворимость компонентов [9].

Os — Re. Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и температур плавления сплавов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций, которая и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов (рис. 5.94) [9].

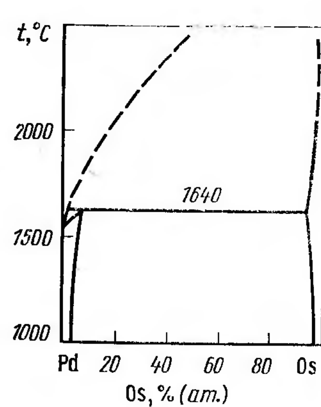




Рис. 5.98. Диаграмма состояния сплавов системы Os—Pd

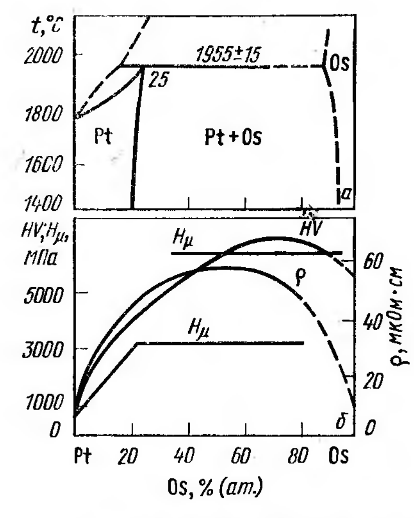


Рис. 5.99. Диаграмма состояния (*а*) и диаграмма состав — свойство (*б*) системы Os—Pt

Взаимодействие осмия с элементами VIII группы

Os — Fe. Термический анализ сплавов, богатых железом, показал, что ликвидус повышается до перитектической реакции (рис. 5.95) [332].

Os — Co [404]. Измерением периода решетки и микроскопическим исследованием установлено, что α-Co и Os образуют непрерывные ряды твердых растворов. Установлен широкий интервал кристаллизации твердых растворов на основе β-Co. Определены температуры Кюри α- и β-фаз (рис. 5.96).

Os — Ni. Диаграмма состояния является простой без промежуточных фаз перитектического типа. В Ni растворяется до 15 % (по массе) Os, в Os— 16 % (по массе) Ni. Растворимость Os в Ni при 1200 °C 25 % (по массе). На границе растворимости температура Кюри Ni составляет 100 °C [9].

Os — Ir. Методами металлографического, пирометрического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния [332]. Диаграмма состояния — простая, перитектического типа. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии мало изменяется с температурой (рис. 5.97).

Os—Rh. Система Os—Rh не построена.

Os — Pd. Методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температур плавления сплавов и методом построения диаграмм состав — свойство построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [9]. Химических соединений в системе не обнаружено. Максимальная растворимость Os в Pd 1,1 % (ат.), В 2 % (по массе) Os растворяется не более 3 % (по массе) Pd. Рентгеновский анализ и измерение свойств сплавов подтвердили положение фазовых областей в системе. Механические свойства сплавов Pd с Os приведены в работе [9] (рис. 5.98).

Os — Pt. В системе существует ограниченная взаимная растворимость компонентов без промежуточных фаз. Растворимость Os в Pt менее 20 % (ат.), Pt в Os менее 11 % (ат.) [9]. Часть диаграммы состояния и диаграмм состав — свойство, по данным Л. И. Вороновой с соавторами, представлена на рис. 5.99.

5.5. Двойные диаграммы состояния родия

Взаимодействие родия с элементами I группы

Rh — Li. Известно о существовании соединения с упорядоченной гексагональной структурой $a=0{,}2649$, $c=0{,}4359$ нм [9].

Rh — Cu. Методами металлографического и рентгеновского анализов литых и отожженных образцов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.100). При температуре 1200 °C Cu и Rh образуют непрерывный ряд твердых растворов, который при понижении температуры расслаивается на два твердых раствора на основе Cu и Rh. При 1000 °C область расслоения находится в интервале 35—75 % (ат.) Rh, а при 600 °C в интервале 23—93 % (ат.) Rh [9].

Взаимодействие родия с элементами II группы

Rh—Be. Известно о существовании соединений BeRh и $Be_{6,6}Rh$ (гексагональная структура, $a=0{,}4191$, $c=1{,}0886$ нм, $c/a=2{,}597$) [9].

Rh— Mg. Известно о существовании соединений MgRh со структурой CsCl ($a=0{,}3099$ нм) и Mg_5Rh_2 со структурой типа Al_5Co_2 [$a=0{,}8554$, $c=0{,}8028$ нм или $a=0{,}8515$, $c=0{,}8016$ нм при 74,7 % (ат.) Mg]. Интервал существования фазы возможного состава Mg_5Rh_2 71,5—74,7 % (ат.) Mg.

Rh — Ca, Sr, Ba. В системах обнаружены Лавес-фазы типа $MgCu_2$. Соединения имеют следующие параметры *a*: $CaRh_2$ — 0,7525, $SrRh_2$ — 0,7695, $BaRh_2$ — 0,7852 нм. Соединения сверхпроводящие и имеют $T_к=6{,}4$; 6,2; 6,0 К соответственно. В системе Rh — Sr при сепарации расплава с 17 % (ат.) Sr при 1600 °C получено г. ц. к. соединение ($a=1{,}00$ нм) с неизвестным типом решетки [9].

Rh—Zn, Cd. В системах предполагается существование соединений Rh_5Zn_{21} и Rh_5Cd_{21} со структурой γ-латуни [9].

Rh—Hg. Обнаружены соединения $RhHg_5$, $RhHg_{4,63}$ и $RhHg_2$. $RhHg_5$ образуется по перитектической реакции при температуре ~560 °C. $RhHg_{4,63}$ и $RhHg_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 415 и 320 °C соответственно. $RhHg_2$ имеет тетрагональную решетку типа $PtHg_2$ ($a=0{,}455$, $c=0{,}299$ нм). Взаимная растворимость компонентов незначительна [9].

Взаимодействие родия с элементами III группы

Rh—РЗМ. Построены диаграммы состояния Rh—La, Rh—Nd, Rh—Gd и схематически Rh—Yb. При взаимодействии родия с РЗМ характерно образование ряда химических соединений. Взаимная растворимость компонентов незначительна [9].

Rh—La. В системе образуются соединения La_2Rh_7, $LaRh_3$, $LaRh_2$, LaRh, La_5Rh_4, La_4Rh_5, La_5Rh_3, La_3Rh (рис. 5.101) [9]. Соединения La_2Rh_7, $LaRh_3$ и $LaRh_2$ обладают

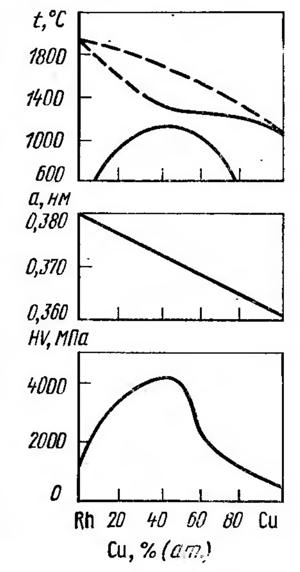


Рис. 5.100. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Cu

Рис. 5.101. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—La

Рис. 5.102. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Nd

полиморфизмом, температура полиморфных превращений 1295, 1040, 1240 °С соответственно. Параметры соединений приведены в табл. 5.15—5.17.

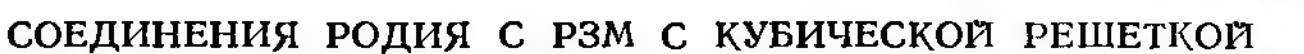
Rh—Nd. В системе обнаружено семь соединений $NdRh_3$, $NdRh_2$, Nd_4Rh_3, Nd_3Rh, Nd_4Rh, NdRh, Nd_5Rh_3 (рис. 5.102) [9]. Параметры соединений приведены в табл. 5.15—5.17. Соединение Nd_5Rh_3 обладает полиморфизмом. Взаимная растворимость компонентов незначительна.

Rh—Gd. Методами дифференциально-термического, микроскопического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций. Подтверждено существование девяти соединений: Gd_3Rh, Gd_7Rh_3, Gd_5Rh_3, Gd_3Rh_2, Gd_4Rh_3, $GdRh_3$, GdRh, $GdRh_2$, $GdRh_5$ (рис. 5.103) [399]. Взаимная растворимость компонентов незначительна.

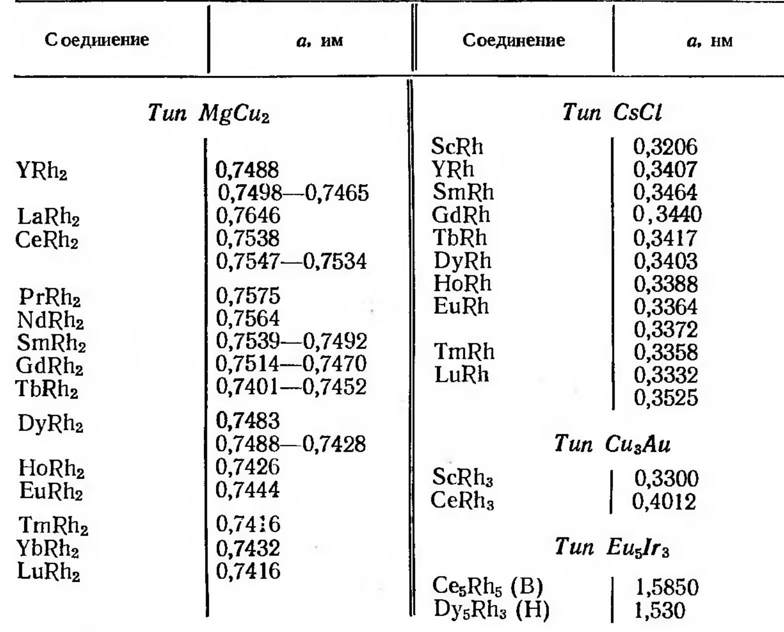
Rh—Er. Методами дифференциально-термического, рентгено-фазового и металлографического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.104) [405]. В системе обнаружены следующие соединения: Er_3Rh, Er_7Rh_3, Er_5Rh_3, высоко- и низкотемпературные модификации Er_3Rh_2, ErRh, $ErRh_2$, $ErRh_5$. Типы кристаллических структур и параметры изученных соединений приводятся в табл. 5.15—5.17.

Rh—Yb. Установлено существование соединения вблизи состава $YbRh_5$, полученное при большой скорости охлаждения; при понижении температуры оно распадается на $YbRh_2$ и Rh. Схематическая диаграмма состояния представлена в работе [400].

При взаимодействии родия с РЗМ характерно образование девяти типов химических соединений [330]: $РЗМ_4Rh$ — структурный тип Fe_3C в системах с Sm и Nd; $РЗМ_3Rh$ — структурный тип Th_7Fe_3 в системах с Ce, La, Nd и структурный тип Fe_3C в системах с Gd, Tb, Dy, Y, Er; $РЗМ_7Rh_3$ — структурный тип Th_7Fe_3 в системах с Sm, Gd, Tb, Y, Dy, Er; $РЗМ_5Rh_3$ — структурный тип La_5Rh_3 в системах Ce, Sm, Gd и структурный тип Er_5Rh_3 в системах с Sm, Gd, Y, Dy; $РЗМ_5Rh_2$ — структурный тип Er_3Rh_2 в системах с Gd, Tb, Y, Dy; $РЗМ_4Rh_3$ — структурный тип Nd_4Rh_3 и La_5Rh_4 в системах с Ce, Sm, Gd; РЗМRh — структурный тип CrB в системах с La, Nd и структурный тип CsCl в системах с Sm, Gd, Tb, Y, Sc, Dy, Er, Ho; $РЗМRh_2$ — структурный тип $MgCu_2$ во всех системах; $РЗМRh_3$ — структурный тип Cu_3Au в системах с Ce, Sc и структурный тип $CeNi_3$ в системах с Sm, Gd, Y, La, Nd.


ТАБЛИЦА 5.15

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С РЗМ С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ



Соединение	*a*, нм	Соединение	*a*, нм
Тип $MgCu_2$		*Тип CsCl*	
YRh_2	0,7488	ScRh	0,3206
	0,7498—0,7465	YRh	0,3407
$LaRh_2$	0,7646	SmRh	0,3464
$CeRh_2$	0,7538	GdRh	0,3440
	0,7547—0,7534	TbRh	0,3417
$PrRh_2$	0,7575	DyRh	0,3403
$NdRh_2$	0,7564	HoRh	0,3388
$SmRh_2$	0,7539—0,7492	EuRh	0,3364
$GdRh_2$	0,7514—0,7470		0,3372
$TbRh_2$	0,7401—0,7452	TmRh	0,3358
$DyRh_2$	0,7483	LuRh	0,3332
	0,7488—0,7428		0,3525
$HoRh_2$	0,7426	*Тип Cu_3Au*	
$EuRh_2$	0,7444	$ScRh_3$	0,3300
$TmRh_2$	0,7416	$CeRh_3$	0,4012
$YbRh_2$	0,7432	*Тип Eu_5Ir_3*	
$LuRh_2$	0,7416	Ce_5Rh_5 (В)	1,5850
		Dy_5Rh_3 (Н)	1,530

Примечание. В — высокотемпературная модификация, Н — низкотемпературная модификация.

ТАБЛИЦА 5.16

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С РЗМ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКОЙ

Соединение	*a*, нм	*c*, нм	Соединение	*a*, нм	*c*, нм
Тип Th_7Fe_3			*Тип $CeNi_3$*		
V_7Rh_3	0,9793	0,6196	$LaRh_3$ (Н)	0,5305	1,759
	0,9775	0,6190	$NdRh_3$	0,5282	1,752
La_7Rh_3	1,0145	0,6434	$SmRh_3$ (Н)	0,5255	1,746
La_3Rh	1,0200	0,6500	$GdRh_3$ (Н)	0,5235	1,740
Ce_3Rh	1,0005	0,6356	YRh_3 (Н)	0,5230	1,738
Nd_3Rh	1,0030	0,6336	*Тип Mn_5Si_3*		
Gd_7Rh_3	0,9840	0,6120	Gd_5Rh_3 (В)	0,8244	0,6455
Eu_7Rh_3	0,9643	0,6070	Tb_5Rh_3 (В)	0,8176	0,6385
Sm_7Rh_3	0,9903	0,6248	Dy_5Rh_3 (В)	0,8152	0,6288
Tb_7Rh_3	0,9788	0,6175	Er_5Rh_3 (В)	0,8084	0,6306
Dy_7Rh_3	0,9740	0,6135	Er_5Rh_3	0,8122	0,6259

Соединение	*a*, нм	*c*, нм
Тип $CaZn_5$		
$GdRh_5$ (В)	0,5168	0,4306
YRh_5 (В)	0,5141	0,4294
$DyRh_5$ (В)	0,5144	0,4294
$TbRh_5$ (В)	0,5134	0,4290
$ErRh_5$ (В)	0,5118	0,4292

Соединение	*a*, нм	*c*, нм
Тип Ce_2Ni_7		
La_2Rh_7 (B_1)	0,5296	2,613
Тип Gd_2Co_7		
La_2Rh_7 (B_2)	0,5333	3,946
Тип $PuNi_3$		
$LaRh_3$ (В)	0,5326	2,646

Примечание. В, Н — высоко- и низкотемпературные модификации соответственно.

ТАБЛИЦА 5.17

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С РЗМ С ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Соединение	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм
Тип La_3Rh			
La_3Rh	1,501	1,050	1,334
Nd_3Rh	1,466	1,038	1,313
Тип CrB			
LaRh	0,3986	1,1144	0,4245
CeRh	0,3852	1,0986	0,4152
PrRh	0,3905	1,0910	0,4210
NdRh	0,3890	1,0839	0,4247
Тип Fe_3C			
Y_3Rh	0,7138	0,9438	0,6319
Nd_4Rh	0,7258	0,9840	0,6431
Gd_3Rh	0,7195	0,9540	0,6328
Er_3Rh	0,7075	0,9235	0,6218
Sm_4Rh	0,7245	0,9675	0,6368
Tb_3Rh	0,7156	0,9505	0,6308
DyRh	0,7142	0,9397	0,6276
Тип Cd_5Si_4, *орторомбическая*			
Ce_5Rh_4	0,7434	1,486	0,7604
La_5Rh_4	0,7597	1,509	0,7735
Nd_5Rh_4	0,7396	1,481	0,7645

Соединение	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм
$Nd_5Rh_4^*$	0,7443	1,482	0,7597
$Sm_5Rh_4^{**}$	0,7335	1,467	0,7557
$Sm_5Rh_4^*$	0,7380	1,463	0,7560
$Gd_5Rh_4^{**}$	0,7343	1,453	0,7527

* В литом состоянии. ** В отожженном состоянии.

Rh—B. Известно о существовании соединений Rh_2B с орторомбической структурой типа Ni_2Si ($a=0,745$, $b=0,543$, $c=0,399$ нм), $RhB_{1\sim1}$ с гексагональной структурой типа NiAs ($a=0,330$, $c=0,422$ нм) и Rh_7B_3 с гексагональной структурой типа Th_3Fe_7 ($a=0,747$, $c=0,4777$ нм) [9]. Предложен вид диаграммы состояния на основании анализа данных работы [401] (рис. 5.105).

Rh—Al. Установлено существование соединений RhAl, Rh_2Al_5, Rh_2Al_9. Соединение RhAl имеет структуру типа CsCl, интервал гомогенности около 7 % (ат.), $a=0,2968\div0,2980$ нм. Rh_2Al_5 имеет структуру типа Co_2Al_5 ($a=0,7889$, $c=0,7853$ нм). Rh_2Al_9 изоморфно Co_2Al_9 ($a=0,6352$, $b=0,6428$, $c=0,8721$ нм, $\beta=94°81'$). Имеются сведения о наличии соединения Rh_3Al, существующего при температурах ниже 550 °С, а также о соединениях $RhAl_{3+x}$ и $RhAl_{2,6}$. В системе наблюдается эвтектическое взаимодействие со стороны исходных компонентов при

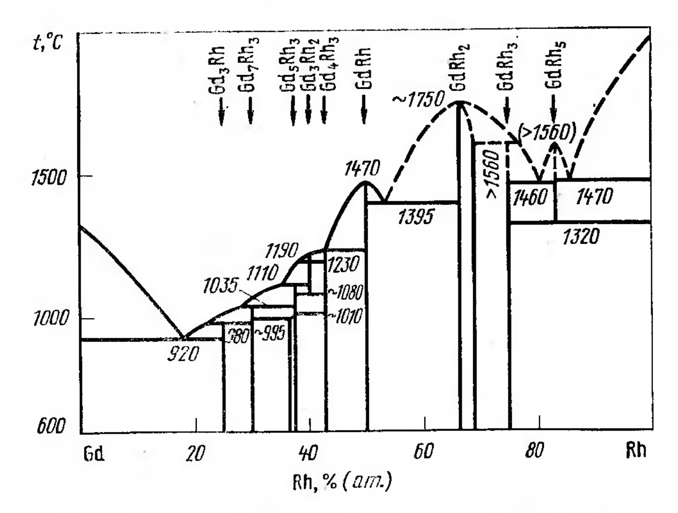


Рис. 5.103. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Gd

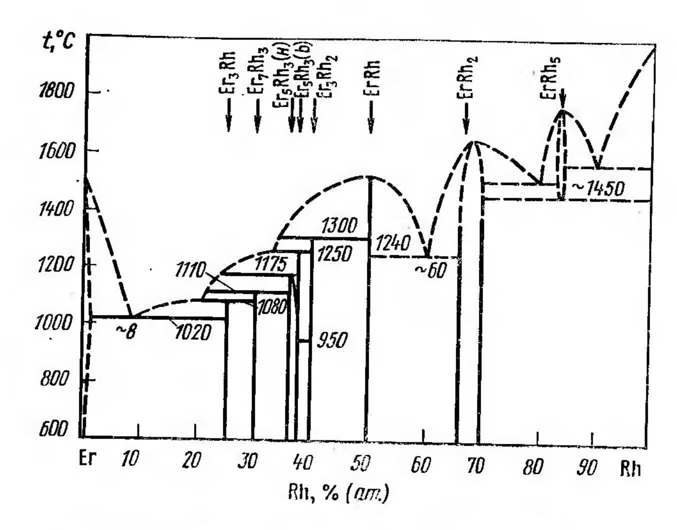


Рис. 5.104. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Er

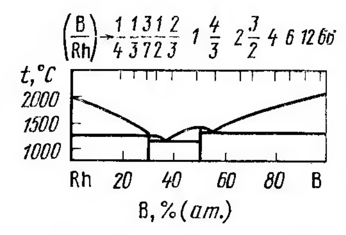


Рис. 5.105. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—B

~25 и 99,3 % (ат.) Al. Температура эвтектики со стороны алюминия 657,5 °C.

Rh—Ga, In. Известно о соединениях $RhGa_3$ (a=0,648, c=0,655 нм, c/a=1,01) и $RhIn_3$ (a=0,701, c=0,715 нм, c/a=1,02), изоморфных CoG_3, а также о соединениях RhGa (a=0,301 нм) и RhIn (a=0,320 нм) со структурой CsCl [9].

Rh—Th. Методами металлографического, рентгеновского и дифференциально-термического анализов литых и отожженных образцов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.106). Систему исследовали в температурном интервале 1000—1500 °C. Выше 1500 °C фазовые границы не определены. Взаимная растворимость элементов менее 1 % (ат.). В системе обнаружено семь соединений: Th_7Rh_3, ThRh, $ThRh_3$, Th_3Rh_4, Th_3Rh_5, $ThRh_2$, $ThRh_5$. Установленные параметры кристаллических решеток для: Th_7Rh_3 (тип Th_7Fe_3) a=1,0031, c=0,6287 нм; ThRh (тип CrB, ромбическая) a=0,3866, b=1,124, c=0,4220 нм. $ThRh_2$ высокотемпературная модификация, структурный тип Ni_2Zn, a=0,4629, c=0,5849 нм. Для низкотемпературной модификации параметры не определяли. Для $ThRh_3$ (тип Cu_3Au) a=0,4148 нм.

Rh—U. Методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [407] (рис. 5.107). Максимальная растворимость Rh в γ-, β-, α-U достигает 8; 1,5; 0,2 % (ат.) соответственно. При 1393 °C в Rh растворяется ~3 % (ат.) U. В системе обнаружено четыре интерметаллических соединения: U_4Rh_3, U_3Rh_4, U_3Rh_5, URh_3. Установлены параметры структуры соединения URh_3 ($AuCu_3$), a=0,3992 нм.

Rh—Pu. В системе обнаружено семь соединений: $PuRh_3$, PuRh, $PuRh_2$, Pu_3Rh_4, Pu_5Rh_4, Pu_5Rh_3, Pu_2Rh. Растворимость Rh в ε-Pu

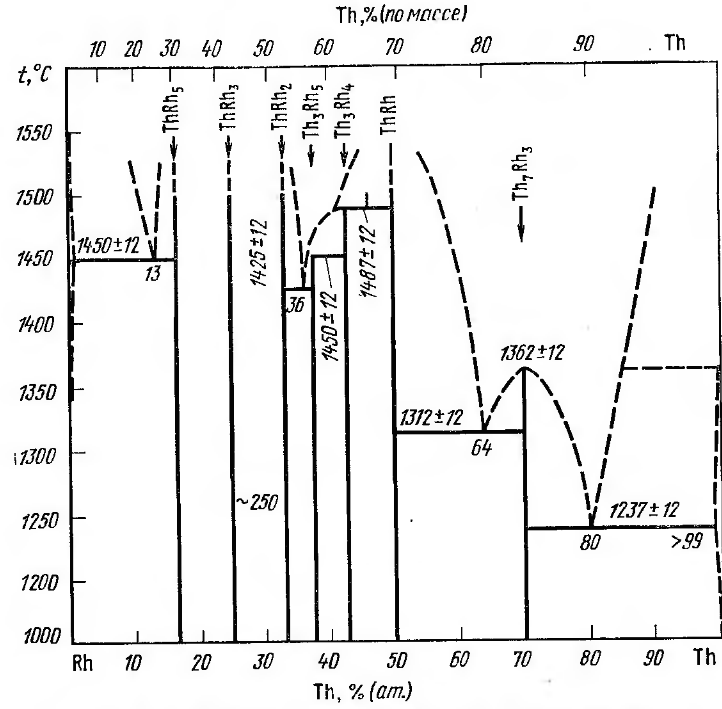


Рис. 5.106. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Th

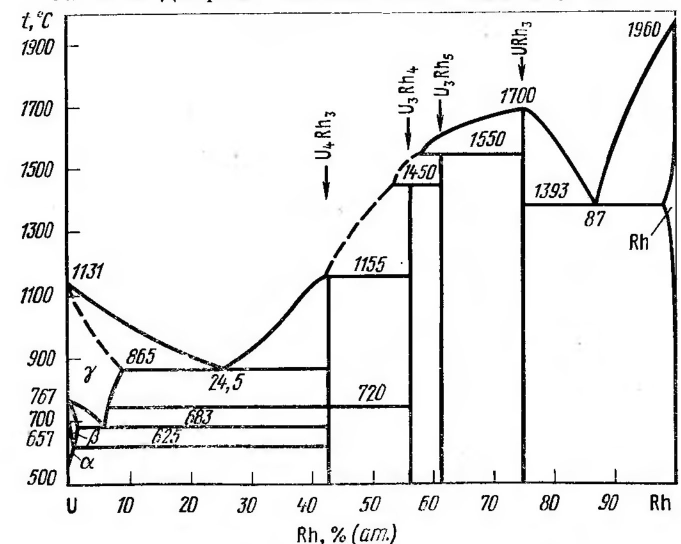


Рис. 5.107. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—U

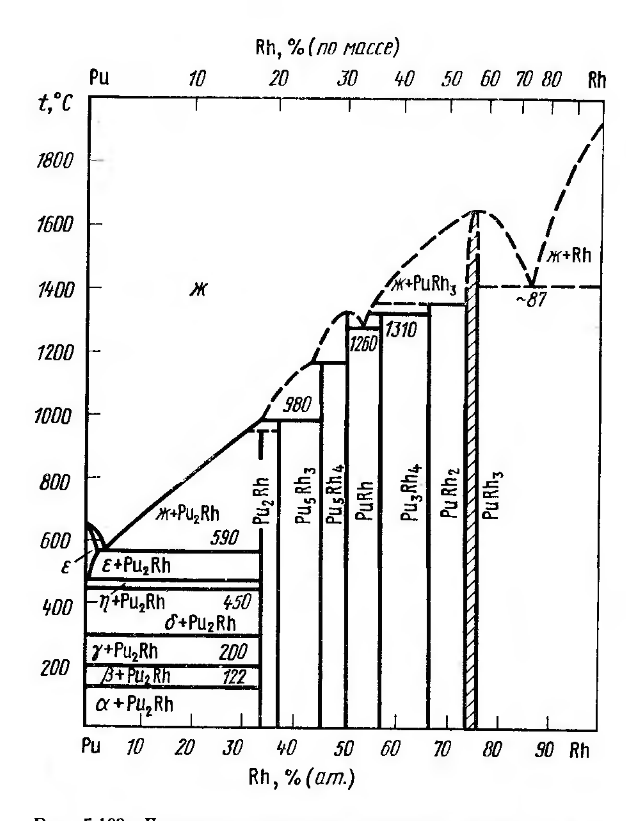


Рис. 5.108. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Pu

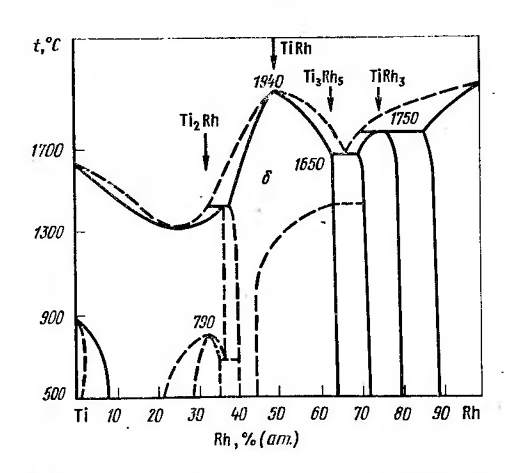


Рис. 5.109. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Ti

~2 % (ат.); растворимость Pu в Rh не превышает 2 % (ат.). Кристаллические структуры установлены для соединений $PuRh_2$ и $PuRh_3$. $PuRh_2$ имеет структуру типа $MgCu_2$, a=0,7488 нм. $PuRh_3$ имеет структуру типа $AuCu_3$ и параметры его решетки меняются в области гомогенности от 0,4009 до 0,4040 нм (рис.5.108) [351].

Взаимодействие родия с элементами IV группы

Rh—Ti. Методами металлографического, рентгеновского и диффузионно-термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [408]. Предел растворимости Rh в α-Ti 2—3 % (ат.), в β-Ti 35—37 % (ат.). Максимальная растворимость Ti в Rh 14 % (ат.). По данным [409], взаимная растворимость элементов ниже. При 1280 °C растворимость Rh в β-Ti 25 % (ат.), при 600 °C растворимость Rh в α-Ti 0,075 % (ат.). Растворимость Ti в Rh при 1730 °C ~16 % (ат.).

Рис. 5.110. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Zr

По данным различных работ, в системе существуют следующие соединения: Ti_2Rh, Ti_3Rh_5, $TiRh_3$ и ряд структур в области, близкой к эквиатомному составу: TiRh, Ti_3Rh_5, $TiRh_3$, Ti_2Rh, $TiRh_5$, Ti_3Rh [409], Ti_2Rh, TiRh, $TiRh_3$ (Ti_3Rh_5) [408]. Диаграмма состояния приведена (рис. 5.109) по данным работы [408]. Наличие ряда структур в области соединения TiRh, полученных авторами [410], возможно связано с полиморфизмом этого соединения. Высокотемпературная модификация TiRh имеет структурный тип CsCl, a=0,3114 нм. Вблизи эквиатомного состава наблюдались структуры: типа CuAu при 50 % Rh (a=0,417, c=0,3354 нм, c/a=0,8); при 57 % Rh (a=0,411, c=0,336 нм; c/a=0,82); типа NbRu (a=0,415, b=0,411, c=0,340 нм); моноклинная (a=0,296, b=0,286, c=0,341 нм, β=90°37′); тетрагональная искаженная типа CsCl (a=0,2735, c=0,3679 нм).

Область гомогенности TiRh при 1500 °C 40—63 % (ат.) Rh (по данным В. Еременко, Т. Штепы) и 42,5—55 % (ат.) Rh [409]. Ti_2Rh имеет структуру типа Zr_2Cu (a=0,306, c=0,981 нм, c/a=3,21). Соединение Ti_3Rh_5 имеет структуру типа Ge_3Rh_5 (a=0,536, b=1,042, c=0,408 нм). Соединение $TiRh_3$ имеет область гомогенности ~7 % (ат.), структуру типа Cu_3Au, a=0,3822 нм.

Rh—Zr. Система построена методами металлографического, рентгеновского и дифференциально-термического анализов и измерения температуры начала плавления сплавов [402]. В системе обнаружено три соединения: Zr_2Rh, ZrRh, $ZrRh_3$. Фаза ZrRh претерпевает превращение в твердом состоянии, вероятнее всего полиморфное (~380 °C). $ZrRh_3$ имеет структуру типа Cu_3Au (a=0,3926 нм), ZrRh имеет структуру типа CsCl (a=0,3260 нм), Zr_2Rh имеет структуру типа $CuAl_2$ (a=0,64937, c=0,56058 нм, c/a=0,863, рис. 5.110).

Растворимость Rh в β-Zr при температуре эвтектики 11 % (ат.), в α-Zr незначительна [<1 % (ат.)]. Rh стабилизирует твердый раствор на основе β-Zr.

Rh—Hf. При изучении [9] сплавов системы рентгеновским методом обнаружено ряд соединений со структурами следующих типов: Hf_2Rh со структурой Ti_2Ni (a=1,23 нм); Hf_2Rh_3 со структурой AuCu (a=0,435, c=0,3451 нм); Hf_3Rh_5 со структурой Ge_3Rh_5 (a=0,558, b=1,073, c=0,425 им); $HfRh_3$ со структурой Cu_3Au (a=0,3912 нм).

В области эквиатомного состава, вероятно, существует широкая область твердых растворов на основе HfRh, претерпевающая полиморфное превращение мартенситного типа. В этой области установлены соединения со структурами следующих типов: HfRh со структурой ZrIr и HfRh; $HfRh_{1+}$ со структурой CsCl (a=0,3227 нм); $Hf_{48}Rh_{52}$ со структурой CsCl (a=0,3248 нм); $Hf_{46}Rh_{54}$ и $Hf_{45}Rh_{55}$ с тетрагональной искаженной структурой типа CsCl (a=0,326, c=0,315 и a=0,312; c=0,341 нм соответственно); $Hf_{42}Rh_{58}$ со структурой типа NbRu (a=0,4392, b=0,4306, c=0,3470 нм).

Rh—Si. Методом высокотемпературной металлографии установлена температура эвтектики со стороны Rh (1389 °С) [9, 332, 335]. Растворимость Si в Rh практически отсутствует. В системе установлены соединения Rh_2Si, Rh_5Si_3, Rh_3Si_2. По данным [332], существование модификаций RhSi сомнительно, так как получение образцов для исследований не исключало загрязнения их примесями внедрения. Параметры структур соединений приводятся в табл. 5.18.

Rh—Ge. По данным металлографического, рентгеновского и термического анализов частично построена диаграмма состояния системы [335]. В системе обнаружены соединения: Rh_3Ge_4, RhGe, Rh_5Ge_3, Rh_2Ge.

ТАБЛИЦА 5.18

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С КРЕМНИЕМ, ГЕРМАНИЕМ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ

Соединение	Тип структуры	a, нм	b, нм	c, нм	c/a
Rh_2Si	Ромб.	0,541	0,393	0,738	—
Rh_5Si_3	»	0,531	1,012	0,390	—
Rh_3Si_2	Гекс.	1,185	—	0,362	—
Rh_3Si_2(В)	»	0,394	—	0,5047	—
RhSi (В)	MnP	0,636	0,553	0,306	—
RhSi (Н)	FeSi	0,4675	—	—	—
Rh_2Ge	Rh_2B	0,544	0,757	0,400	—
Rh_5Ge_3	Rh_5Si_3	0,542	1,032	0,396	
RhGe	MnP	0,570	0,648	0,325	—
Rh_3Ge_4	Тетр.	0,57	—	1,000	—
Rh_2Sn	$CoSi_2$	0,820	0,552	0,422	—
Rh_3Sn_2	NiAs	0,4338-0,4340	—	0,5544-0,5553	1,278-1,279
RhSn	FeSi	0,5131	—	—	—
$RhSn_2$ (В)	CuAl	0,6412	—	0,5655	0,882
$RhSn_2$ (Н)	Тетр.	0,6380	—	1,788	—
	$CoGe_2$	0,6332	0,6332	1,199	—
Rh_3Pb_2	NiAs	0,433	—	0,564	—
RhPb	CoSn	0,5678	—	0,4428	—
Rh_5Pb_7	Ортором6.	0,984	0,571	2,653	—
$RhPb_2$	$CuAl_2$	0,6674	—	0,5831	—

Примечание. В и Н — высоко- и низкотемпературная модификация соответственно.

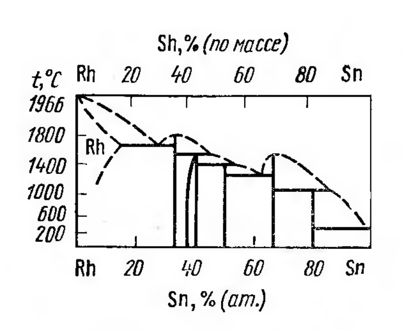


Рис. 5.111. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Sn

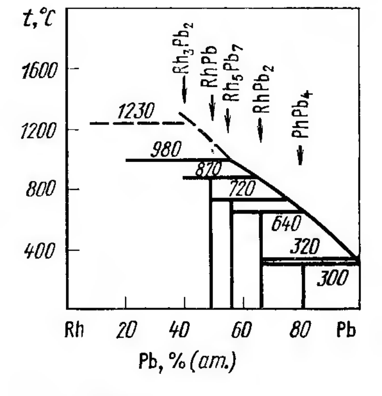


Рис. 5.112. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Pb

Взаимная растворимость компонентов незначительна. Параметры указанных соединений приведены в табл. 5.18. Указывалось на существование электронного соединеня $Rh_{17}Ge_{22}$ с тетрагональной решеткой (a=0,5604, c=7,845 нм).

Rh—Sn. Построена схема диаграммы состояния (рис. 5.111) [335]. В системе наблюдается образование области твердых растворов на основе Rh. Установленные параметры кристаллических структур соединений приводятся в табл. 5.18. Пределы гомогенности соединения Rh_3Sn_2 ориентировочно оценены 37,5—40,5 % (ат.) Sn.

Rh—Pb. Методами рентгеновского микроструктурного и термического анализов частично построена диаграмма состояния (рис. 5.112) [411]. В системе обнаружены пять соединений: Rh_3Pb_2, RhPb, Rh_5Pb_7, $RhPb_2$, $RhPb_4$. Параметры изученных соединений представлены в табл. 5.18.

При 320 °С кристаллизуется вырожденная эвтектика $RhPb_2$+Pb. Соединение $RhPb_4$ образуется при 300 °С по перитектоидной реакции.

Взаимодействие родия с элементами V группы

Rh—V. Методами микроскопического, термического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.113) [412]. Растворимость V в γ-фазе простирается до ~19 % (ат.) и мало зависит от температуры. В системе обнаружены: фаза β-V_3Rh в области ~25—35 % (ат.) Rh (a=0,4788 нм); α_3-VRh, имеющая орторомбическую решетку, при 50 % (ат.) Rh (a=0,578, b=0,665, c=0,278 нм); α_2-$(V_{0,88}Rh_{0,12})$ Rh с тетрагональной решеткой, имеющая при 53 % (ат.) Rh a=0,3895, c=0,3599 нм, а при 60 % (ат.) Rh a=0,3855, c=0,3599 нм. ε-$(V_{0,75}Rh_{0,25})$ или V_3Rh_5 имеет орторомбическую решетку при 62,5 % (ат.) Rh (a=0,5420, b=0,9276, c=0,4320 нм). γ′-VRh_3 при 70 % (ат.) Rh имеет a=0,3787 нм; γ-фаза при 82 % (ат.) Rh — a=0,3789 нм.

Rh—Nb. Методами рентгеновского, металлографического и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.114) [9, 332].

Растворимость Nb в Rh при 1900 °С 16,5 %, при 1300 °С 13 %. Растворимость Rh в Nb 27 % при 1660 °С, 15 % при 1300 °С, 13 % при 1000 °С. В системе обнаружено образование девяти промежуточных фаз. Соединение $NbRh_3$ образуется при 1950 °С и 28 % Nb, интервал

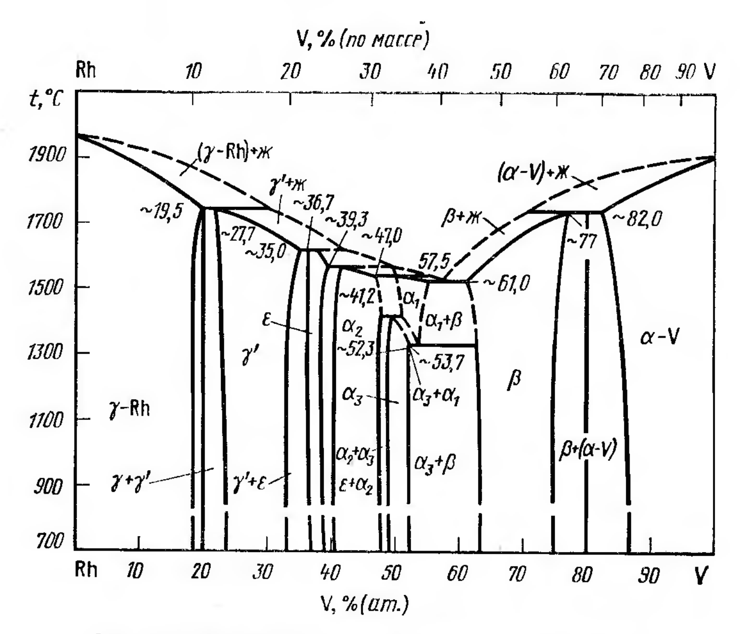


Рис. 5.113. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—V

его существования 21—28 % Nb. Фаза α_6-Nb $(Rh_{0,9}Nb_{0,1})_3$ образуется по перитектической реакции при ~1900 °C и ~31 % Nb, интервал гомогенности ~3 %.

Фаза α_5-$(Nb_{0,75}Rh_{0,25})$ Rh образуется по перитектической реакции при 1625 °C и 36,5 % Nb, при 1200 °C интервал его гомогенности ~5 %. Фаза α_4-$(Nb_{0,85}Rb_{0,19})$ Rh образуется по перитектической реакции при 1600 °C и 38 % Nb и распадается эвтектоидно при 1335 °C и 42,5 % Nb. Интервал гомогенности ее при 1450 °C ~3 %. Соединение α_3-$(Nb_{0,9}Rh_{0,1})$ Rh образуется по перитектической реакции при >1400 °C и 45,5 % Nb, область гомогенности мала.

Фаза α_1-(NbRh) образуется по перитектической реакции при 1580 °C и 42,5 % Nb и распадается эвтектоидно при 1335 °C и 50,5 % Nb, структура не расшифрована.

σ-фаза образуется по перитектической реакции при 1660 °C и 70 % Nb, область гомогенности ~11 %. Nb_3Rh образуется при 1220 °C и 25 % Nb. Известные параметры решеток соединений приведены в табл. 5.19.

Rh—Ta. Методами рентгеновского, металлографического и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций. Максимальная растворимость в Rh 17,5 % Ta, в Ta 16 % Rh. В системе обнаружено существование ряда промежуточных фаз: $TaRh_3$, α_1-, α_2-, α_3- и σ-фазы образуются при 1860, 1890, 1840 и 2110 °C соответственно. Интервал гомогенности σ-фазы ~20 % при 1740 °C (рис. 5.115). Параметры решеток соединений приведены в табл. 5.19.

Rh—P [9, 332]. Известно о существовании эвтектики при 25 % P и ~1300 °C. Изученные соединения в системе Rh—P и параметры их структуры приведены в табл. 5.20.

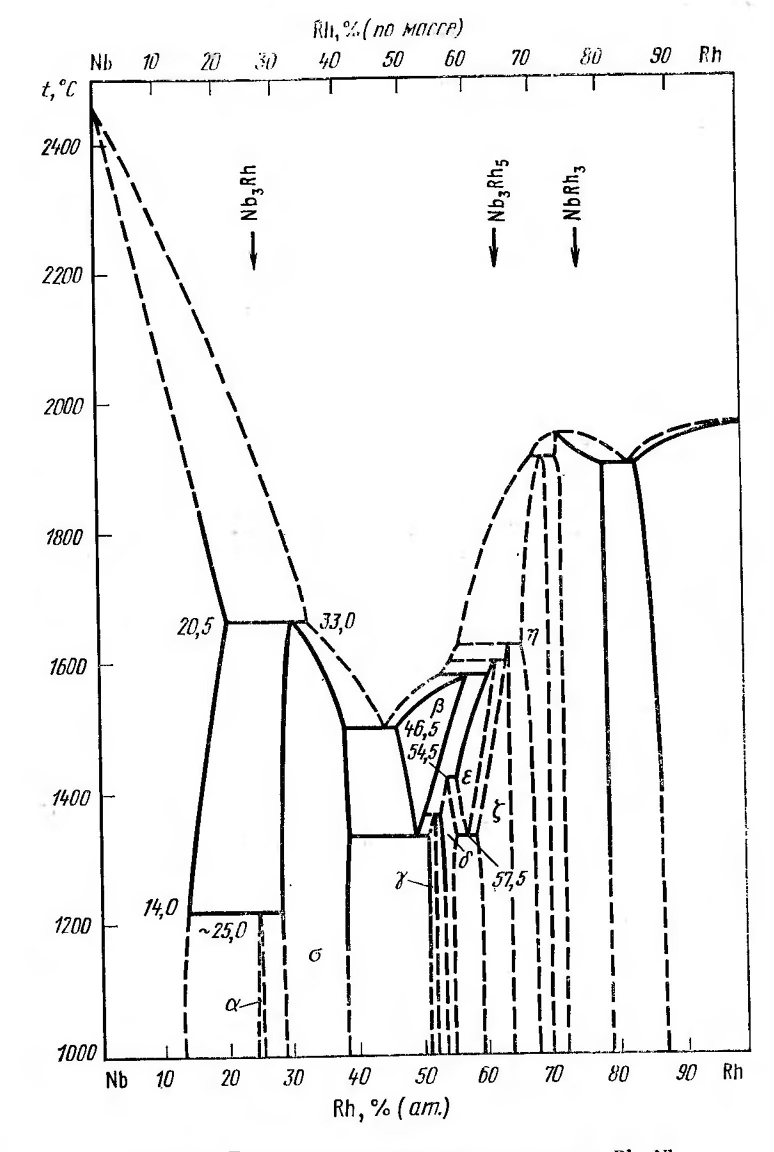


Рис. 5.114. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Nb

Rh—As. Методом рентгенографического анализа установлено существование пяти промежуточных фаз, параметры которых приведены в табл. 5.20. Температура полиморфного перехода соединения Rh_2As 650—700 °C [9].

ТАБЛИЦА 5.19

СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С НИОБИЕМ И ТАНТАЛОМ

Соединение, % (ат.)	Тип структуры	Параметры решетки, нм			
		a	b	c	β или c/a
$NbRh_3$ (25,5—22,8)	Cu_3Au	0,3857—0,3844	—	—	—
α_6-Nb $(Rh_{0,9}Nb_{0,1})_3$	VCo_3	0,5483	—	1,3405	—
α_5-$(Nb_{0,75}Rh_{0,25})$ Rh (37,7 % Nb)	Монокл. типа искаженной структуры Sm	0,2806	0,4772	2,025	90° 31,5′
α_5-(Nb_3Rh_5)	Монокл. упорядоченная	0,5612	0,9544	2,025	90° 31,5′
α_4-$(Nb_{0,85}Rh_{0,15})$ Rh (41,2 % Nb)	AuCd	0,2813	0,4808	0,4510	—
α_3-$(Nb_{0,9}Rh_{0,1})$ Rh (44,1 % Nb)	Ортором.	0,2827	0,4770	1,3587	—
α_2-$(Nb_{0,96}Rh_{0,04})$ Rh (48,7 % Nb)	AuCu тетр.	0,4019	—	0,3809	—
σ-фаза	β-U	0,9869—0,9810	—	0,5106—0,5068	0,517—0,516
Nb_3Rh	Cr_3Si	0,5120	—	—	—
$TaRh_3$ (25—30 % Ta)	Cu_3Au	0,3860—0,3884	—	—	—
α_2-$TaRh_2$ (33,5 % Ta)	Ортором. $CoSi_2$	0,8179	0,5453	0,4027	—
α_1-$(Ta_{0,79}Rh_{0,21})$ (39,5 % Ta)	Ортором.	0,2822	0,4742	1,3551	—
σ-фаза (75→65 % Ta)	β-U	0,9904—0,9822	—	0,5160—0,5102	—

ТАБЛИЦА 5.20

СОЕДИНЕНИЕ РОДИЯ С ФОСФОРОМ, МЫШЬЯКОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм			
		a	b	c	β
Rh_2P	Антифлюорит	0,5498	—	—	—
Rh_4P_3	$NiAl_3$	1,1662	0,3317	0,9994	—
RhP_2	Монокл.	0,5742	0,5794	0,5837	112° 91′
RhP_3	$CoAs_2$	0,996	—	—	—
Rh_2As	Антифлюорит	0,5678	—	—	—
Rh_2As (в)	$PbCl_2$	0,589	0,389	0,732	—
$Rh_{1,6-1,3}As$	Гекс.	0,932—0,915	—	0,367—0,357	—
RhAs	MnP	0,565	0,358	0,600	
RhAs	RhP_2	0,6041	0,6082	0,6126	114° 20′
$RhAs_3$	$CoAs_3$	0,8453	—	—	—
RhSb	MnP	0,6333	0,5952	0,3876	—
$RhSb_2$	Монокл.	0,6604	0,6557	0,6668	116° 38′
$RhSb_3$	$CoAs_3$	0,9229	—	—	—
RhBi (48—50,6% Rh)	NiAs	0,40740—0,40953	—	0,56722—0,56658	—
$RhBi_4$	О. ц. к.	1,4927	—	—	—

Rh—Sb. Методами металлографического, рентгеновского и термического анализов была исследована часть диаграммы от 50 до 100 % Rh. Диаграмма, представленная на рис. 5.116, составлена на основании двух работ [332[. Растворимость Sb в Rh 8 % при 1150 °С. Период решетки твердого раствора Rh возрастает от 0,3804 до 0,3852 нм при 8 % Sb. Установлено существование соединений Rh_2Sb, $Rh_3Sb_2(\gamma)$, RhSb, $RhSb_2$, $RhSb_3$. Соединение Rh_2Sb имеет область гомогенности 37—39 % Sb. γ-фаза существует в высокотемпературной области, вблизи 1000 °С она распадается по эвтектоидной реакции. Установленные параметры решеток соединений приводятся в табл. 5.20.

Rh—Bi. Методами металлографического, высоко- и низкотемпературного рентгеновского, термического анализов построена часть диаграммы состояния, богатая Bi (рис. 5.117) [332]. Взаимная растворимость элементов незначительна. Со стороны Bi наблюдается эвтектика. В системе существуют три соединения Bi_4Rh, Bi_2Rh, BiRh. Соединение Bi_2Rh существует в двух модификациях с температурой превращения 425 °С, область гомогенности его менее 1 %. Соединение BiRh имеет интервал гомогенности 48,0—50,6 % Rh [332].

Указывается на существование метастабильных соединений $RhBi_3$ (β-$RhBi_4$) и γ-$RhBi_4$, однако существование γ-$RhBi_4$ не подтверждается. Параметры изученных соединений приводятся в табл. 5.20.

Взаимодействие родия с элементами VI группы

Rh—Cr. Методами рентгеновского, металлографического и термического анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.118) [9, 332]. На основе исходных компонентов существуют широкие области твердых растворов (~20 %). Установлено существование двух промежуточных фаз $CrRh_3$ и Cr_3Rh. $CrRh_3$ имеет структуру типа Cu_3Au (a=0,3786 нм); Cr_3Rh имеет структуру типа

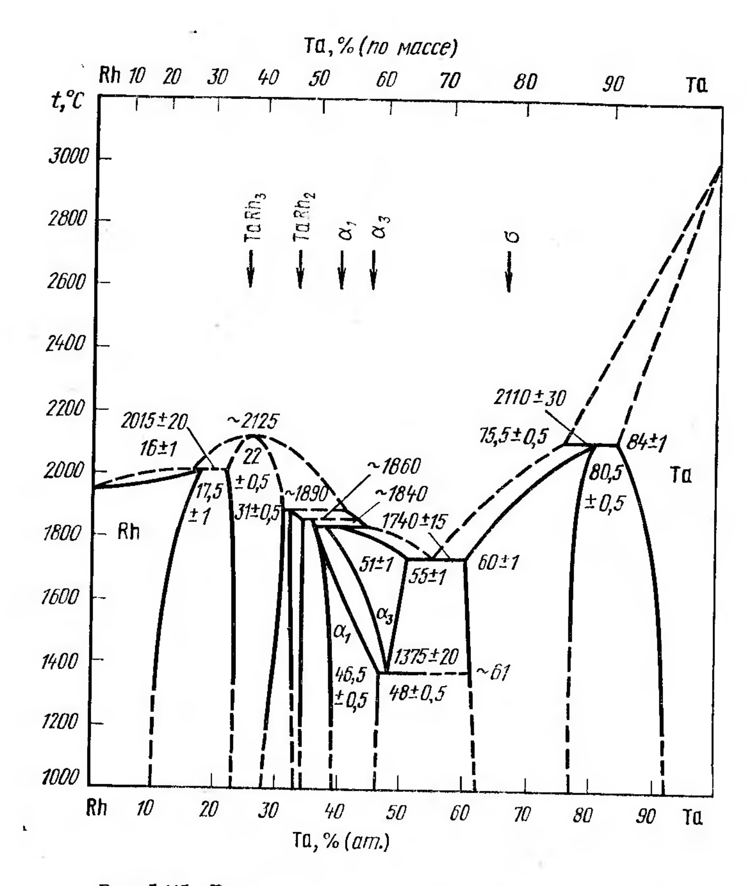


Рис. 5.115. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Ta

Cr_3Si. Предполагают существование гексагональной ε-фазы при 24—60 % Cr и 900 °C при 50—65 % Cr и 1200 °C.

Rh—Mo. Методами металлографического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций [9]. Максимальная растворимость Mo в Rh ~15 %, а Rh в Mo ~20 %. В системе обнаружена одна промежуточная ε-фаза (рис. 5.119).

Область гомогенности ε-фазы ~18—55 % Mo. Кристаллическая структура ε-фазы напоминает структуру твердых растворов на основе Ru и Os. При 55 % Mo a=0,2757, c=0,4426 нм. С уменьшением содержания Mo параметры решетки ε-фазы уменьшаются. Имеется указание об образовании при 950—1200 °C упорядоченной MoRh фазы с ромбической решеткой типа MgCo [9].

Rh—W. Методами рентгеновского, металлографического, пирометрического и микрорентгеноспектрального анализов построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.120). Максимальная растворимость W в Rh ~19 % (ат.), Rh в W ~6 % (ат.). Промежуточная ε-фаза имеет интервал гомогенности 19—53 % W при

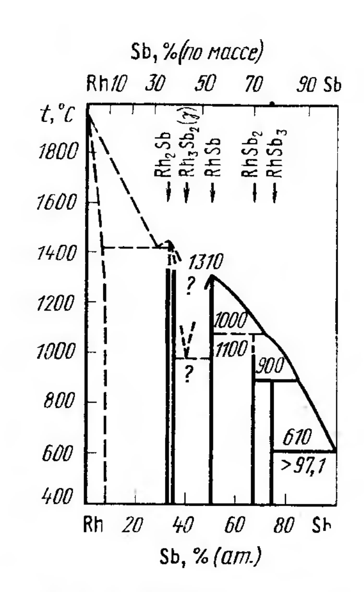


Рис. 5.116. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Sb

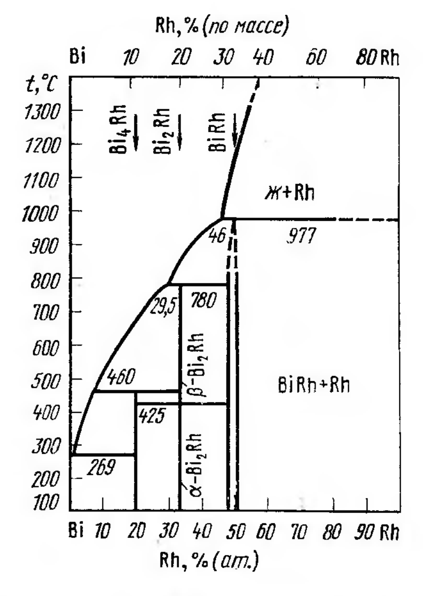
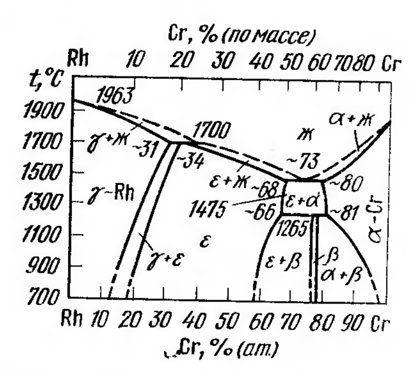
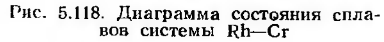


Рис. 5.117. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Bi




Рис. 5.118. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Cr

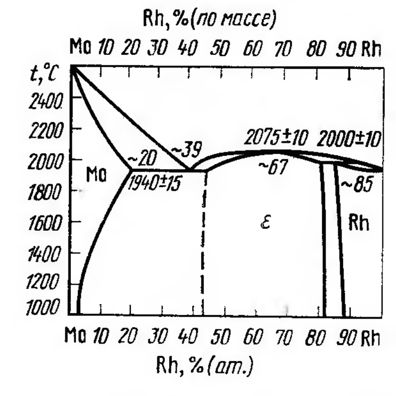


Рис 5.119. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Mo

2200 °C, структура гексагональная (a=0,2708, c=0,4328 нм, c/a=1,598) при 19,2 % W. В интервале гомогенности ε-фазы при температуре более 1200 °C установлена упорядоченная фаза WRh_3 с решеткой типа MgCo [9].

Rh—S. Известно о существовании сульфидов родия $Rh_{17}S_{15}$ (ранее обозначавшееся Rh_9S_8) изоструктурного $Pd_{17}Se_{15}$ с a=0,99103 нм; Rh_3S_4, Rh_2S_3, Rh_2S_5, а согласно более поздним исследованиям и $RhS_{\sim 3}$

с недостатком атомов родия имеют решетку типа пирита (FeS_2) и a=0,558 нм [9].

Rh—Se. Методами термического и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния в интервале концентраций 40—80 % Se [413]. Растворимость Se в Rh отсутствует вплоть до 975 °С. В системе существуют 11 промежуточных фаз: β-$RhSe_{1,29}$ (a=0,3650, c=0,5530 нм) тип NiAs; α-$RhSe_{1,32}$ (a=0,3664, c=0,5504 нм) тип NiAs; α-$RhSe_{1,34}$ (a=0,3648, c=0,5493 нм) тип $B8_1$. Соединения $RhSe_{2+x}$ (при x=0,01 a=0,6012 нм, при x=0,67 a=0,5957 нм) и $RhSe_{2,67}$ (a=0,5964 нм, α=90°46′) имеют дефектную решетку пирита. α-$RhSe_{1,95}$ (a=2,0925, b=0,5950, c=0,3707 нм) изоморфно $IrSe_2$. Структуры $RhSe_{1+0,1}$, β-$RhSe_{1,34}$, α- и β-$RhSe_{1,5}$, $RhSe_{1,9}$ не определены (рис. 5.121) [9].

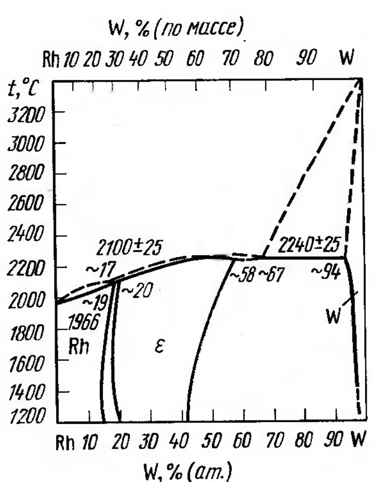


Рис. 5.120. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—W

Rh—Te. Известно о существовании соединений RhTe с решеткой типа NiAs (a=0,399, c=0,566 нм), $RhTe_2$ (высокотемпературная модификация, закалка с 1200 °С) с решеткой типа CdI_2 (a=0,392, c=0,541 нм), $RhTe_2$ (низкотемпературная модификация, полученная при 900 °С) со структурой кубического пирита (a=0,6441 нм).

Взаимодействие родия с элементами VII группы

Rh—Mn. Методами рентгеновского, термического и металлографического анализов построена часть диаграммы состояния со стороны Mn [335] (рис. 5.122), ранее ориентировочно построенной методами металлографии и рентгеновским. Видна широкая область твердых растворов на основе Mn. Предельная растворимость Rh в Mn ~4 %. Растворимость Mn в Rh 33, 18 и 14 % при 1300, 1000 и 800 °С соответственно. Вблизи состава Mn_3Rh ниже 900 °С структура γ-Mn становится упорядоченной типа Cu_2Au. β-фаза существует в интервале 35—55 % Rh, имеет решетку типа CsCl (a=0,3051 нм при 50 % Rh). Сплав в области β-фазы претерпевает полиморфное превращение мартенситного типа. В интервале температур 200—500 °С при 51,2 % Mn сплав имеет низкотемпературную модификацию с тетрагональной решеткой типа CuAl ($a\approx$0,278, $c\approx$0,356 нм) [9].

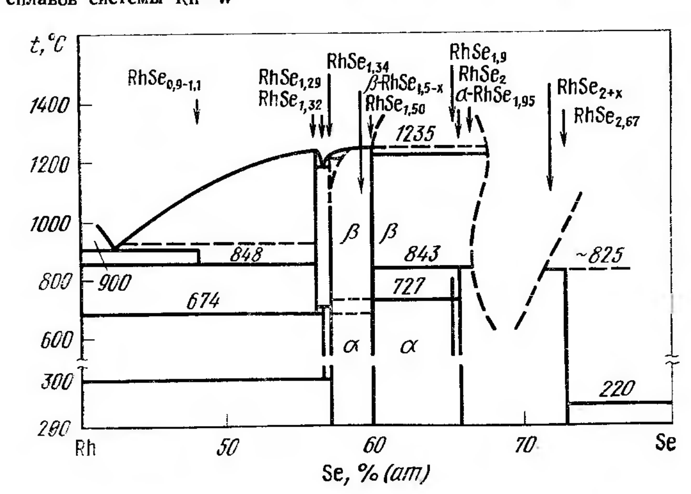


Рис. 5.121. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Se

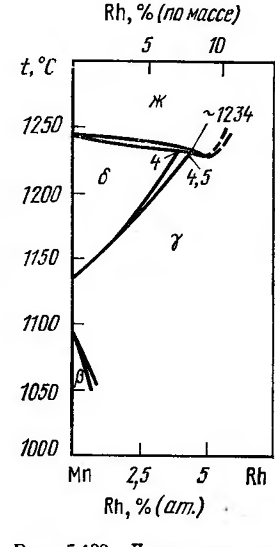


Рис. 5.122. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Mn

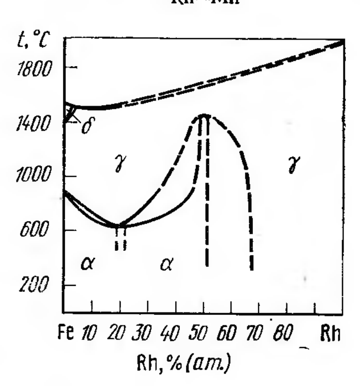


Рис. 5.124. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Fe

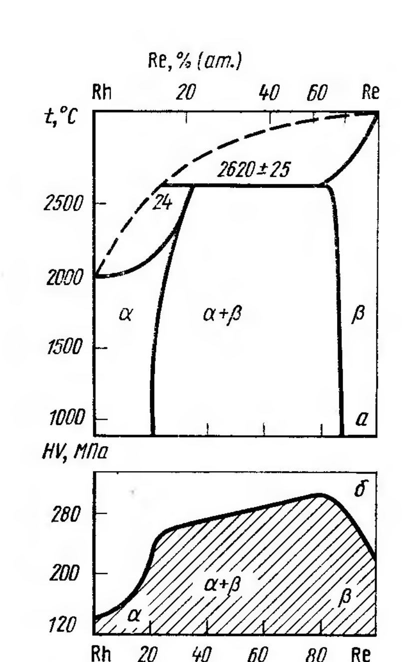


Рис. 5.123. Диаграмма состояния (a) сплавов и диаграммы состав—свойства ($б$, $в$) системы Rh—Re

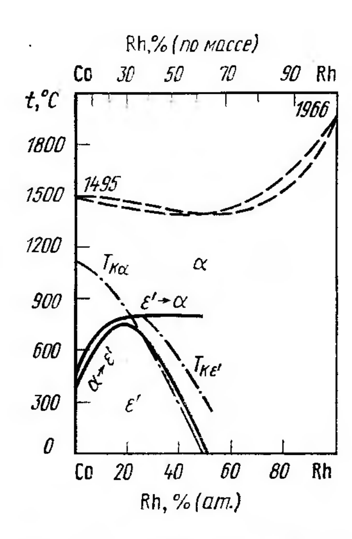


Рис. 5.125. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Co

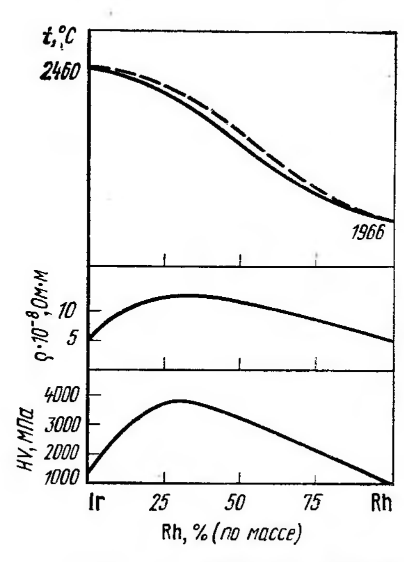


Рис. 5.127. Диаграмма состояния и диаграммы состав — свойство сплавов системы Rh—Ir

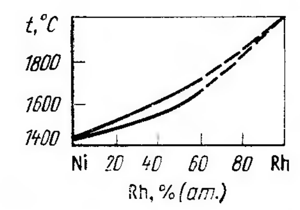


Рис. 5.126. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Ni

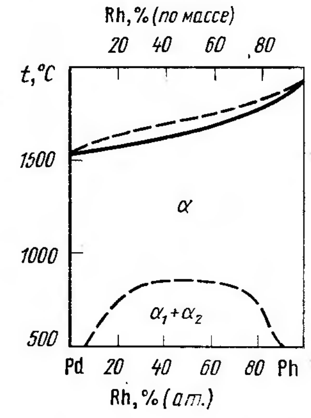


Рис. 5.128. Диаграмма состояния сплавов системы Rh—Pd

Rh—Tc. Рентгеновское исследование сплавов показало, что растворимость Rh в Tc до 70 % при 1050—1500 °C. Растворимость Tc в Rh 4,5 % при 1500 °C. Промежуточных фаз не обнаружено [9, 332].

Rh—Re. Методами микроскопического и рентгеновского анализов, измерением температур плавления и твердости фаз построена диаграмма состояния во всем интервале концентраций (рис. 5.123) [9]. Растворимость Re в Rh при 1000 °C ~12 % (ат.). Растворимость Rh в Re ~24 % (ат.). Промежуточных фаз не обнаружено.

Взаимодействие родия с элементами VIII группы

Rh—Fe. Ориентировочная диаграмма состояния построена методами рентгеновского анализа и съемкой спектров Мессбауэра закаленных из жидкого состояния сплавов с 27,5—60 % Rh (рис. 5.124) [9, 332, 414].

Установлен низкотемпературный фазовый переход в сплавах с 48—52 % Rh. Соединение FeRh выше и ниже температуры магнитного превращения (80 K) имеет структуру CsCl, которая переходит в г. ц. к. решетку γ-твердого раствора при ~1300 °C. Период решетки фазы α_1-(FeRh) a=0,2987 нм [9, 332].

Rh—Co. Измерение периодов решетки и микроскопические исследования показали, что α-Co и Rh образуют непрерывные ряды твердых растворов. Изучение микроструктуры сплавов до 50,5 % Rh обнаруживает α→ε′ полиморфное превращение (рис. 5.125) [404]. Температуры ликвидуса и солидуса показаны гипотетически, приведены температуры Кюри для фаз α и ε′, а также кривые начала бездиффузионных превращений ε′→α и α→ε′ соответственно при нагреве и охлаждении. Кривые получены методами магнитного и дилатометрического анализов.

Rh—Ni. Диаграмма состояния характеризуется непрерывными рядами твердых растворов (рис. 5.126). Сплавы, закаленные из жидкого состояния, дают непрерывную кривую параметров решетки с небольшим отклонением от закона Вегарда. В сплавах, гомогенизированных при 500—1200 °C, упорядочения не обнаружено [9].

Rh—Ir. В системе наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов. Диаграмма построена методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением температуры плавления сплавов и построением диаграмм состав — свойство Н. Л. Кореновским с соавторами. Общий вид диаграммы состояния и диаграмм состав — свойство представлен на рис. 5.127.

Rh—Pd. Сплавы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов. В системе существует широкая область разрыва растворимости в твердом состоянии. Температура начала распада 854 °C. Граница двухфазной области рассчитана по измерению параметров решетки сплавов Rh—Pd [351] (рис. 5.128).

Rh—Pt. Образуют при кристаллизации непрерывные ряды твердых растворов. При температуре ниже 600 °C наблюдается распад твердых растворов с образованием широкой двухфазной области [9].

5.6. Двойные диаграммы состояния иридия

Взаимодействие иридия с элементами I группы

Данных о взаимодействии иридия со щелочными металлами нет.

Ir—Cu. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Она представляет собой простую диаграмму перитектического типа без промежуточных фаз (рис. 5.129). Растворимость Cu при температуре перитектики 1138 °C составляет ~3 % (ат.), при 700 °C ~2 % (ат.). Отмечается увеличение растворимости Cu в Ir при температурах выше 1138 °C. Растворимость Ir в Cu при температуре перитектики ~8 % (ат.); при 700 °C 3 % (ат.) [415].

Ir—Au, Ag. Системы были рассмотрены ранее. Характеризуются образованием широких областей несмешиваемости в жидком состоянии [9].

Взаимодействие иридия с элементами II группы

Ir—Be. Имеются данные о существовании в системе двух соединений Be_2Ir и Be_xIr, которые аналогичны соединениям Be_2Rh и $Be_{6,6}Rh$. Со-

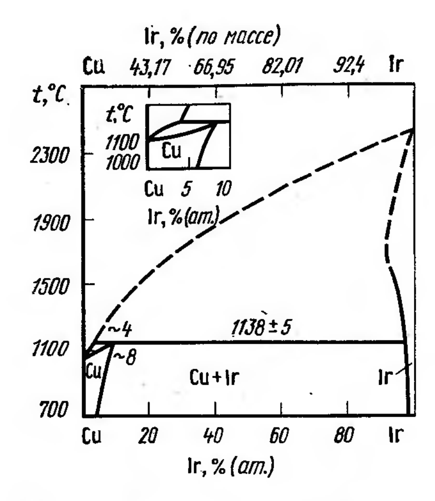


Рис. 5.129. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Cu

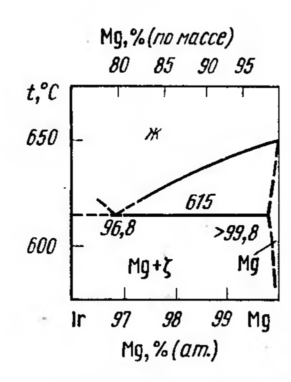


Рис. 5.130. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Mg

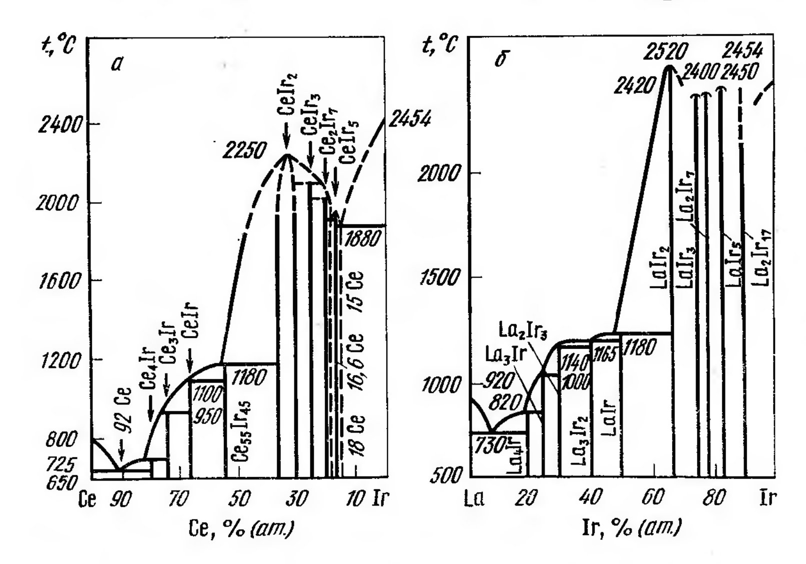


Рис. 5.131. **Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Ce (а), Ir—La (б)**

единение Be_xIr обладает структурой с периодами решетки $a=0,4197$, $c=1,0842$ нм [9, 335, 404].

Ir—Mg. Часть системы в интервале концентраций 72—100 % (ат.) [25—100 % (по массе)] Mg исследована методами металлографического, рентгеновского и термического анализов. Максимальная растворимость Ir в Mg не превышает 0,18 % (ат.). Эвтектика со стороны Mg

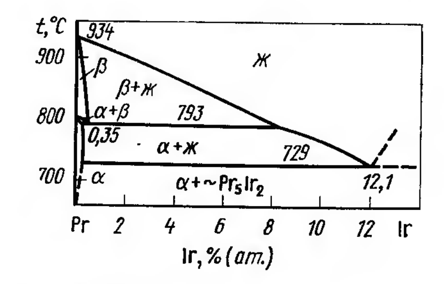


Рис. 5.132. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Pr

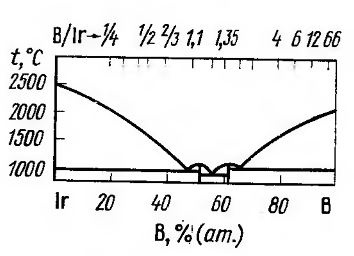


Рис. 5.133. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—B

наблюдается при температуре 615 °С, эвтектическая точка 96,8 % (ат.) Mg. В системе установлено существование двух промежуточных фаз: ε (Mg_6Ir) и Mg_3Ir и предполагается существование фазы Mg_4Ir. Кристаллическая структура соединения Mg_6Ir г. ц. к., аналогичная структуре Mg_6Pd, $a=2,01$ нм при 87,9 % (ат.) Mg и $a=2,12$ нм при 88,8 % (ат.) Mg. Соединение Mg_3Ir имеет гексагональную структуру типа Na_3As, $a=0,4549$, $c=0,8229$ нм (рис. 5.130).

Ir—Ca. Данные о положении фазовых областей в системе нет. Известно о существовании соединения $CaIr_2$ типа Лавес-фазы со структурой $MgCu_2$, $a=0,7545$ нм [9, 335, 404].

Ir—Sr. Металлографические и рентгенографические исследования иридиевой части диаграммы состояния системы Ir—Sr показали, что до соединения $SrIr_2$ существует, вероятно, еще не менее двух промежуточных фаз. Соединение $SrIr_2$ плавится конгруэнтно и обладает кристаллической структурой Лавес-фазы типа $MgCu_2$, $a=0,7849$ нм. При температуре ~1350 °С возможно по перитектической реакции образуется промежуточная фаза, близкая по составу $SrIr_3$ с г. ц. к. структурой. Соединение $SrIr_5$ не обнаружено.

Ir—Hg, Zn, Cd. Амальгамы для исследования получены растворением иридиевой жести в жидкой ртути. На основании измерения давления пара и рентгенографического анализа сделан вывод, что растворимость Ir в Hg ничтожна, соединений в системе не обнаружено. Данных о взаимодействии Ir с Zn и Cd нет [9, 335, 404].

Взаимодействие иридия с элементами III группы

Ir—Sc, Y, РЗМ. Известны диаграммы состояния Ir—La [417] и Ir—Ce [9], которые, очевидно, являются типичными для систем Ir с элементами этой подгруппы. Эти системы характеризуются наличием большого числа промежуточных фаз (7—9) и малой взаимной растворимостью компонентов. На рис. 5.131 приведены диаграммы состояния Ir с Ce и La, построенные на основании микроструктурного, микрорентгеноспектрального, рентгеновского и термического анализов.

Имеется указание [418], что Ir снижает температуру полиморфного превращения Pr (рис. 5.132). Кристаллическая структура известных промежуточных фаз с элементами III А-подгруппы приведена в табл. 5.21 [9, 406, 419—421].

Ir—B. Сплавы системы сложно получать, поэтому по данной системе имеются весьма ограниченные данные. Растворимость B в Ir в твердом состоянии очень мала. Со стороны Ir наблюдается эвтектическое взаимодействие при температуре 1046 °С. По данным различных авторов, в системе обнаружены следующие бориды: $IrB_{0,9}$, $IrB_{1,1}$, IrB_2 и $IrB_{1,35}$. Борид $IrB_{0,9}$ существует в двух модификациях. Высокотемпе-

ТАБЛИЦА 5.21

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ИРИДИЯ С А-ЭЛЕМЕНТАМИ

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
$CeIr_5$	$CaAu_5$	$a=0{,}7510$
Ce_2Ir_7	$GdCo_7$	$a=0{,}5284$, $c=3{,}887$
$CeIr_3$	$CeNi_3$	$a=0{,}5288$, $c=1{,}747$
$ScIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7348$
YIr_2	$MgCu_2$	$a=0{,}75—0{,}752$
$LaIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7686$
$CeIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7571$
$PrIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7621$
$NdIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7605$
$SmIr_2$	$MgCu_2$	—
$EuIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7566$
$GdIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7550$
$TbIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7532$
$DyIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7517$
$HoIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7490$
$ErIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7473$
$TmIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7460$
$YbIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7477$
$LuIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7462$
ScIr	CsCl	$a=0{,}3206$
CeIr	CsCl	—
HoIr	CsCl	$a=0{,}3383$
ErIr	CsCl	$a=0{,}3369$
TmIr	CsCl	$a=0{,}3352$
LuIr	CsCl	$a=0{,}3332$
Ce_5Ir_4	Орторомб. Ce_5Rh_4	$a=0{,}7420$, $b=1{,}483$, $c=0{,}7640$
$PrIr_2$	Mn_5C_2	$a=1{,}6538$, $b=0{,}6610$, $c=0{,}7329$, $\beta=96{,}67°$
$NdIr_2$	Mn_5C_2	$a=1{,}6413$, $b=0{,}6584$, $c=0{,}7309$, $\beta=96{,}71°$
$SmIr_2$	Mn_5C_2	$a=1{,}6144$, $b=0{,}6522$, $c=0{,}7264$, $\beta=96{,}70°$
$GdIr_2$	Mn_5C_2	$a=1{,}5956$, $b=0{,}6493$, $c=0{,}7249$, $\beta=96{,}91°$
$TbIr_2$	Mn_5C_2	$a=1{,}5749$, $b=0{,}6462$, $c=0{,}7208$, $\beta=96{,}73°$
$DyIr_2$	Mn_5C_2	$a=1{,}5676$, $b=0{,}6442$, $c=0{,}7196$, $\beta=96{,}89°$
Ho_5Ir_2	Mn_5C_2	$a=1{,}5497$, $b=0{,}6399$, $c=0{,}7169$, $\beta=96{,}74°$
Er_5Ir_2	Mn_5C_2	$a=1{,}5405$, $b=0{,}6382$, $c=0{,}7165$, $\beta=96{,}89°$
Tm_5Ir_2	Mn_5C_2	$a=1{,}5263$, $b=0{,}6345$, $c=0{,}7141$, $\beta=97{,}01°$
Lu_5Ir_2	Mn_5C_2	$a=1{,}5062$, $b=0{,}6279$, $c=0{,}7073$, $\beta=96{,}94°$

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
Y_5Ir_2	Mn_5C_2	$a=1{,}5698$, $b=0{,}6481$, $c=0{,}7245$, $\beta=96{,}64°$
Y_3Ir	Fe_3C	$a=0{,}7237$, $b=0{,}9297$, $c=0{,}6400$,
$TiIr_3$	Cu_3Au	$a=0{,}385$
TiIr (B) [35 % (ат.) Ir]	CsCl	$a=0{,}3125$
TiIr (H) [30 % (ат.) Ir]	AuCu	$a=0{,}390$, $c=0{,}378$
TiIr [45 % (ат.) Ir]	AuCu	$a=0{,}409$, $c=0{,}351$
TiIr [55 % (ат.) Ir]	AuCu	$a=0{,}420$, $c=0{,}339$
TiIr (H)	Псевдотетр. монокл.	$a=0{,}2990$, $b=0{,}2883$, $c=0{,}3525$, $\beta=90°52'$
	Гранецентр. орторомб.	$a=0{,}4174$, $b=0{,}4107$, $c=0{,}3460$
	Тетрагон. искаж. CsCl	$a=0{,}3446$, $c=0{,}2925$
$ZrIr_3$	Cu_3Au	$a=0{,}3943$
$ZrIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7346$
$ZrIr_3$	—	$a=0{,}8025$, $c=0{,}5488$, $c/a=0{,}6841$
Zr_2Ir	Zr_2Rh	—
Zr_3Ir	σ-фаза (β-U)	$a=1{,}078$, $c=0{,}5618$
ZrIr	NbRu	—
ZrIr	ZrIr	—
$HfIr_3$	Cu_3Au	$a=0{,}3926\div0{,}3935$
HfIr	ZrIr	—
HfIr [35 % (ат.) Ir]	NbRu	$a=0{,}4740$, $b=0{,}468$, $c=0{,}3045$
Hf_5Ir_3	Mn_5Si_3	$a=0{,}7863$, $c=1{,}689$
(Hf_3Ir_2)	Mn_5Si_3	$a=0{,}4943$, $c=0{,}5454$
Hf_2Ir [36,5—40,5 % (ат.) Ir]	Ti_2Ni	$a=1{,}232$
VIr_3	Cu_3Au	$a=0{,}3807\div0{,}3812$
$V_{1-x}Ir_x$ [40,5—48 (ат.) V]	CuAu	$a=0{,}3856—3887$, $c=0{,}317—0{,}3651$
VIr [50 % (ат.) V]	Орторомб.	$a=0{,}5791$, $b=0{,}6756$, $c=0{,}2796$
	Тетраискаж. CsCl	$a=0{,}2735$, $c=0{,}3679$
V_3Ir [60—75 % (ат.) V]	Cr_3Si	$a=0{,}4798\div0{,}4786$
$NbIr_3$	Cu_3Au	$a=0{,}3889$
α_2-(Nb—Ir)	Орторомб. (α-RhTa)	$a=0{,}2823$, $b=0{,}4818$, $c=1{,}3619$
α_1-(Nb—Ir)	CuAu	$a=0{,}4027$, $c=0{,}3863$
σ-(Nb—Ir) [65—60 % (ат.) Nb]	—	$a=0{,}9888$, $c=5065$
	β-U	$a=0{,}9834$, $c=0{,}5052$
$TaIr_3$	Cu_3Au	$a=0{,}3886$
α_1-(Ta—Ir)	α-(TaRh)	$a=0{,}2830$, $b=0{,}4803$, $c=1{,}3661$
α_2-(Ta—Ir)	Тетр.	$a=0{,}3988$, $c=3{,}859$
σ-(Ta—Ir) [70—80 % (ат.) Ta]	β-U	$a=0{,}9933\div0{,}9968$, $c=0{,}5170\div0{,}5197$

Продолжение табл. 5.21

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
ε-(Ir—Cr) [32—68 % (ат.) Cr]	Mg	$a=0{,}269\div0{,}266$, $c=0{,}429\div0{,}4273$
β-(Ir—Cr)	Cr_3Si	$a=0{,}4689—0{,}4659$
ε-(Ir—Mo)	Mg	$a=0{,}2745\div0{,}2770$, $c=0{,}4385\div\div0{,}4450$
α-$MoIr_3$	$MgCd_3$	$a=0{,}5487$, $c=0{,}4385$
MoIr	MgCd	$a=0{,}2752$, $b=0{,}4804$, $c=0{,}4429$
σ-(Mo—Ir)	β-U	$a=0{,}964$, $c=0{,}496$
Mo_3Ir [75—78 % (ат.) Mo]	Cr_3Si	$a=0{,}4967\div0{,}4979$
ε-(Ir—W)	Mg	$a=0{,}274\div0{,}278$, $c=0{,}445\div\div0{,}448$
σ-(Ir—W)	β-U	$a=0{,}964$, $c=0{,}502$, $c/a=0{,}52$
IrW	AuCd	$a=0{,}2760$, $b=0{,}4811$, $c=0{,}4452$
Ir_3W	$MgCd_3$	$a=0{,}5496$, $c=0{,}4390$
$β_1$-(Ir—Mn)	Тетр.	$a=0{,}273$, $c/a=1{,}355$
$ThIr_5$	$CaCu_5$	$a=0{,}5315$, $c=0{,}4288$
$ThIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}7650\div0{,}7666$
ThIr	ThCo	$a=0{,}3894$, $b=1{,}113$, $c=0{,}4266$
Th_7Ir_3	Th_7Fe_3	$a=1{,}0076$, $c=0{,}6296$; $a=1{,}006$, $c=0{,}280$
UIr_3	Cu_3Au	$a=0{,}4023$
UIr_2	$MgCu_2$	$a=0{,}74939$
$PuIr_2$	$MgCu_2$	$a=0{,}75212\div0{,}7528$

Примечание. В — высокотемпературная модификация; Н — низкотемпературная модификация.

ратурная модификация обладает гексагональной структурой ($a=0{,}2815$, $c=0{,}2823$ нм). Низкотемпературная модификация $IrB_{0,9}$ проиндицирована как моноклинная структура по оси <001> с $a=0{,}2769$, $b=0{,}7314$, $c=0{,}4028$ нм, $β=70°$ и как орторомбическая по оси <110> с $a=0{,}277$, $b=0{,}7578$, $c=0{,}7314$ нм [422]. Фаза $IrB_{1,1}$ обладает тетрагональной структурой типа $ThSi_2$ с $a=0{,}2810$, $c=1{,}0263$ нм. Борид IrB_2 обладает структурой типа AlB_2 с гексагональной решеткой ($a=0{,}281$, $c=1{,}027$ нм). Борид $IrB_{1,35}$ обладает моноклинной структурой, центрированной вдоль оси с $a=1{,}0525$, $b=0{,}2910$, $c=0{,}6099$ нм, $β=91°4'$ [335]. На основании анализа опубликованных данных по диаграммам состояния систем бора с элементами — аналогами иридия и расположения в периодической системе предложена диаграмма состояния Ir—B (рис. 5.133) [401].

Ir—Al. Методами микроструктурного рентгеновского анализа в системе обнаружено пять промежуточных фаз. Взаимная растворимость компонентов не определялась. При легировании Ir Al параметры решетки его уменьшаются от 0,3835 до 0,3831 нм, что позволяет предположить образование незначительных твердых растворов на основе Ir [423]. Соединение IrAl имеет структуру типа CsCl с $a=0{,}2985\div\div0{,}2975$ нм. Между Ir и соединением IrAl наблюдается эвтектическое взаимодействие. Точка эвтектики 32,6 % (ат.) Al. Кроме того, в богатой Al части диаграммы существует соединение $IrAl_{2,7}$ [72—74 % (ат.)

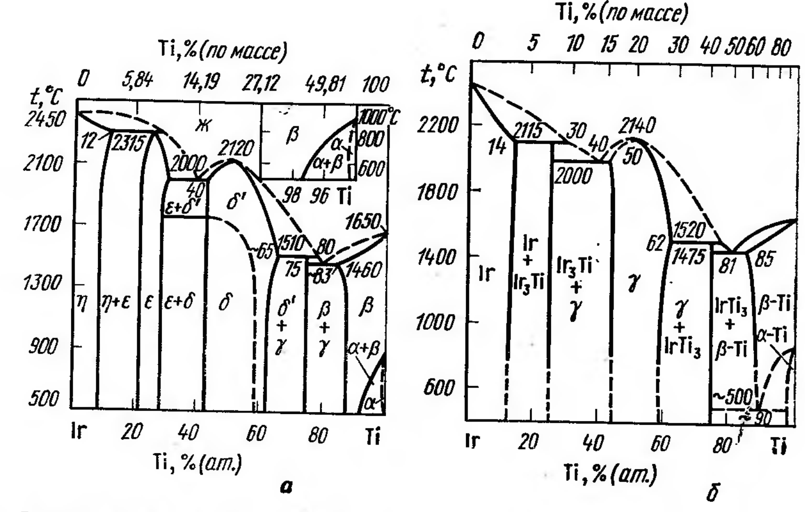


Рис. 5.134. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Ti по данным [402] (*а*) и [404] (*б*)

Al] с кубической структурой типа деформированного AuZn с $a=0{,}7660\div\div0{,}7685$ нм и $IrAl_3$ со структурой Na_3As $a=0{,}4250$, $c=0{,}7760$ нм, $c/a=1{,}826$ [9,423].

Ir—Ga. Рентгеновскими исследованиями в системе обнаружены четыре промежуточные фазы: IrGa, $IrGa_2$, $IrGa_3$, $IrGa_6$. $IrGa_3$ образуется по перитектической реакции из $IrGa_2$ и $IrGa_6$. Она существует в двух модификациях. Высокотемпературная модификация обладает тетрагональной структурой типа $CoGa_3$ с $a=0{,}641$, $c=0{,}660$ нм. Соединение IrGa имеет кубическую решетку типа CsCl с $a=0{,}298$ нм. Между Ir и IrGa следует ожидать эвтектического взаимодействия [335].

Ir—In. Сообщается о существовании двух промежуточных фаз Ir_2In_3 и $IrIn_3$. Последняя обладает тетрагональной структурой, химически близкой к структуре $CuAl_2$, с $a=0{,}699$, $c=0{,}720$ нм [323].

Взаимодействие иридия с элементами IV группы

Ir—Ti. Диаграмма состояния системы исследовалась методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов и измерением некоторых свойств. Она представляет собой сложную систему с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов и тремя промежуточными фазами (рис. 5.134). Максимальная растворимость Ti в Ir ~12 % (ат.) снижается до 8 % (ат.) при понижении температуры, растворимость Ir в β-Ti ~17 % (ат.) снижается до 12 % (ат.). Растворимость Ir в α-Ti не более 1 % (ат.). Ir стабилизирует β-Ti. Эвтектоидный распад α-Ti при 500 °C не был обнаружен в более поздней работе [402]. Соединение TiIr кристаллизуется с открытым максимумом при температуре 2120 (2140) °C, имеет широкую область гомогенности. Результаты рентгеновских исследований, указывающие на существование нескольких структур в средней части диаграммы, следует связать с полиморфизмом или упорядочением твердых растворов на основе соединения TiIr. Высокотемпературная модификация со структурой CsCl стабилизируется вплоть до низких температур избыточным содержанием Ti. Соединения $TiIr_3$ и Ti_3Ir образуются по перитектиче-

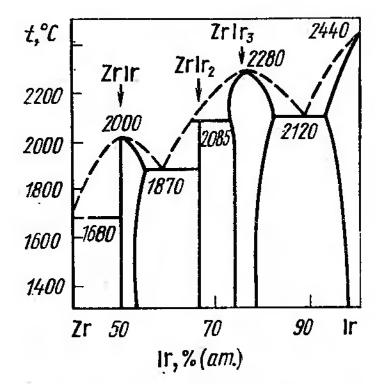


Рис. 5.135. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Zr

ским реакциям при температурах 2315 (2115) и 1510 (1520) °С соответственно. Первое имеет область гомогенности ~6 % (ат.). Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. В системе наблюдаются два эвтектических взаимодействия: [β-Ti+Ti_3Ir] и [TiIr+$TiIr_3$] при температурах 1460 и 2000 °С с эвтектическими точками при 80 и ~41 % (ат.) Ti соответственно [9, 332, 408, 424].

Ir—Zr. Диаграмма состояния системы Ir—Zr (рис. 5.135) приведена по данным работы [403]. Эта система исследовалась неоднократно и аналогична системам Ir—Ti и Ir—Hf. В системе установлено образование нескольких промежуточных фаз и ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов. Максимальная растворимость Zr в Ir ~15,4 % (ат.), максимальная растворимость Ir в β-Zr ~4 % (ат.), α-Zr<1 % (ат.). Отмечается сложный характер средней части диаграммы. Структура соединения ZrIr не установлена. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21 [323].

Ir — Hf. Диаграмма состояния построена методами металлографического, термического, рентгеновского, микрорентгеноспектрального анализа и оптической пирометрии (рис. 5.136) и характеризуется значительной взаимной растворимостью компонентов и четырьмя промежуточными фазами. Максимальная растворимость Hf в Ir ~9 %, а Ir в β-Hf ~10,5 %, α-Hf ~1 %. Соединения $HfIr_3$ и HfIr плавятся с открытым максимумом при температурах 2250 и 2440 °С и имеют область гомогенности 6 и 8 % соответственно. Соединения Hf_5Ir_3 (Hf_3Ir_2) и Hf_2Ir образуются по перитектическим реакциям при температурах 1930 и 1720 °С соответственно. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.21.

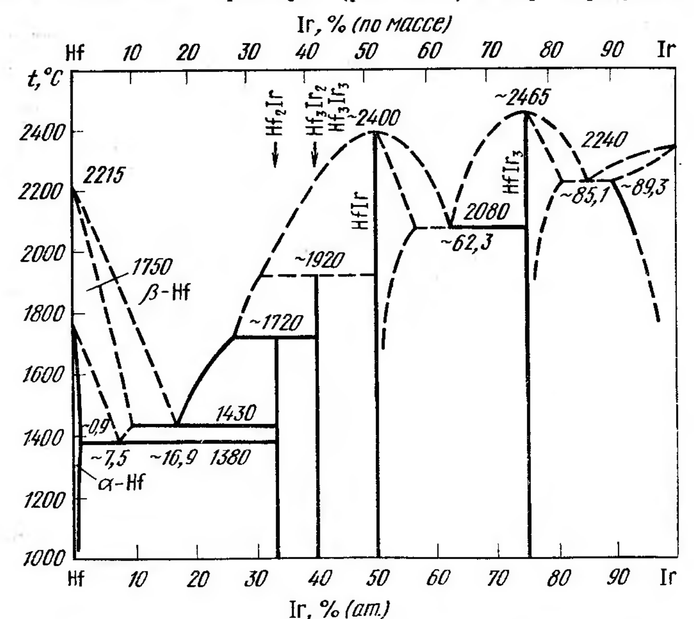


Рис. 5.136. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Hf

В системе наблюдаются две эвтектики: (Ir+Ir_3Hf) при 2250 °С и 13,5 % (по массе) Hf и (β-Hf+Hf_3Ir) при 1425 °С и 82,5 % (по массе) Hf. При 1375 °С и 91 % (по массе) Hf наблюдается эвтектоидный распад β-Hf.

Ir — Si. Рентгеновским анализом в системе обнаружено семь силицидов: Ir_3Si, Ir_2Si, Ir_3Si_2, IrSi, Ir_2Si_3, $IrSi_2$, $IrSi_3$. Кристаллическая структура индицированных силицидов приведена в табл. 5.22. Соедине-

ТАБЛИЦА 5.22

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ ИРИДИЯ С В-ЭЛЕМЕНТАМИ

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Ir_3Si	U_3Si (родств. Cu_3Au)	$a=0{,}522$, $c=0{,}7954$
Ir_2Si	Ni_2Si	$a=0{,}7615$, $b=0{,}5284$, $c=0{,}3989$
Ir_3Si_2	Ni_2In	$a=0{,}3963$, $c=0{,}5126$
IrSi	MnP	$a=0{,}5558$, $b=0{,}3211$, $c=0{,}6273$
$IrSi_3$	Na_3As	$a=0{,}4350$, $c=0{,}6610$
IrGe	MnP	$a=0{,}6281$, $b=0{,}5611$, $c=0{,}3490$
Ir_4Ge_5	Тетр.	$a=0{,}564$, $c=4\times0{,}456$
Ir_3Ge_7	Ir_3Sn_7	$a=0{,}8753$
$IrGe_4$	Гекс	$a=0{,}6211$, $c=0{,}7772$
$IrSn_2$	CaF_2	$a=0{,}6338$
Ir_3Sn_7	Куб. с 40 ат. в элемент. ячейке	$a=0{,}9360$
~IrSn	NiAs	$a=0{,}3998$, $c=0{,}5567$, $c/a=1{,}394$
Ir_2P	CaF_2	$a=0{,}5546$
IrP_2	RhP_2	$a=0{,}57457$, $b=0{,}57906$, $c=0{,}5850$, $\beta=111{,}60°$
IrP_3	RhP_3	$a=0{,}8015$
$IrAs_2$	RhP_2	$a=0{,}606$, $b=0{,}607$, $c=0{,}6158$, $\beta=113°16'$
$IrAs_3$	$CoAs_3$	$a=0{,}8467$
IrSb	NiAs	$a=0{,}3978$, $c=0{,}5521$
$IrSb_2$	$CoSb_2$	$a=0{,}657$, $b=0{,}653$, $c=0{,}668$, $\beta=115{,}5°$
$IrSb_3$	$CoAs_3$	$a=0{,}92495\div0{,}92480$
$IrBi_2$	Ромб.	$a=0{,}58$, $b=0{,}69$, $c=0{,}73$
IrS_2	$IrSe_2$	$a=1{,}978$, $b=0{,}5624$, $c=0{,}3564$
Ir_3S_3 ($IrS_{\sim3}$)	FeS_2	—
$IrSe_2$ ($IrSe_{1,9}$)	$IrSe_2$	$a=2{,}094$, $b=0{,}593$, $c=0{,}374$
$IrSe_{\sim3}$ ($IrSe_{2,69}$)	FeS_2	—
$IrTe_2$	$Cd(OH)_2$	$a=0{,}3930$, $c=0{,}5393$
$IrTe_8$ ($IrTe_{\sim3}$)	FeS_2	$a=0{,}6114$

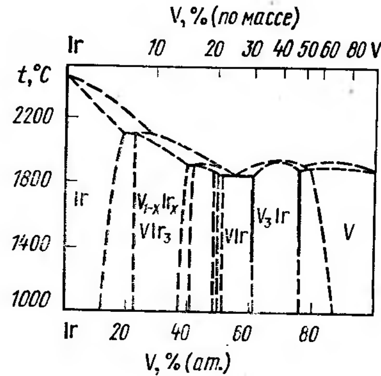


Рис. 5.137. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—V

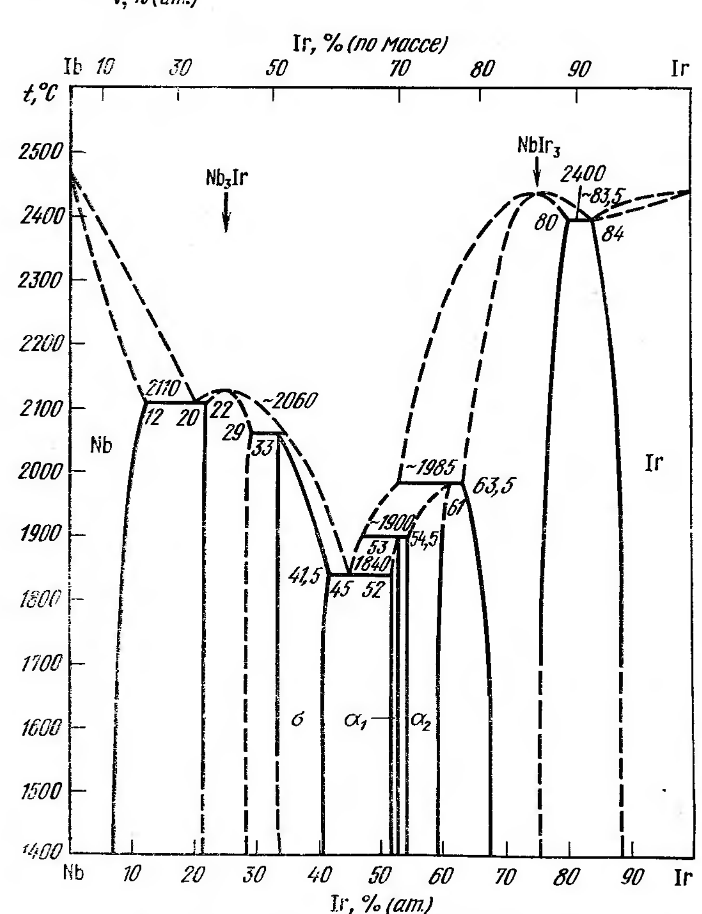


Рис. 5.138. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Nb

ние Ir_3Si_2 нестабильно; оно распадается при температурах 500—700 °С на Ir_2Si и IrSi. Кремний резко снижает температуру плавления Ir: температура эвтектики со стороны Ir 1470 °С, эвтектическая точка 9,5 % (ат.) Si.

Ir — Ge. В системе установлено существование четырех промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.22 [9, 332, 335].

Ir — Sn. Ir практически нерастворим в жидком Sn. В системе обнаружено четыре соединения: $IrSn_2$, $IrSn_3$, Ir_3Sn_7 и IrSn [38,07 % (по массе) Sn]. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.22 [9, 332, 335].

Ir — Pb. Известно о существовании соединения IrPb [51,76 % (по массе) Pb], образующегося по перитектической реакции (см. табл. 5.22) [335, 404].

Взаимодействие иридия с элементами V группы

Ir — V. Ориентировочная диаграмма Ir — V приведена на рис. 5.137. Система характеризуется взаимной растворимостью компонентов и четырьмя промежуточными фазами [428]. Максимальная растворимость V в Ir ~18 % (ат.), Ir в V ~21,5 % (ат.). Отмечается температурная зависимость взаимной растворимости компонентов. Соединение V_3Ir плавится с открытым максимумом при температуре ~1930 °С и имеет широкую область гомогенности (~14,5 %). Соединения VIr_3, $V_{1-x}Ir_x$ ($0{,}04<x<0{,}19$) с интервалом гомогенности 7,5 % и VIr образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2100, 1920, 1880 °С соответственно. Кристаллическая структура приведена в табл. 5.21 [9].

Ir — Nb. Диаграмма состояния построена для температур выше 1400 °С по данным рентгеноструктурного и металлографического анализа (рис. 5.138). Она характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов и пяти промежуточных фаз. Максимальная растворимость в Ir 16 % (ат.) Nb, в Nb 12 % (ат.) Ir, отмечается температурная зависимость взаимной растворимости компонентов. Соединения Nb_3Ir и Ir_3Nb плавятся с открытым максимумом при температурах ~2105 и ~2435 °С. Они имеют область гомогенности при 1700 °С 21,5—28,5 % (ат.) Ir и 67,5—76 % (ат.) Ir. Промежуточные фазы σ, $α_1$ и $α_2$ образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2060, 1900 и 1985 °С соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. В системе наблюдаются три эвтектики: ($Ir+NbIr_3$) при ~2400 °С и 83,5 % (ат.) Ir; ($σ+α_1$) при 1840 °С и 45 % (ат.) Ir; ($Nb+Nb_3Ir$) при 2110 °С и 20 % (ат.) Ir [9, 341].

Ir — Ta. Диаграмма состояния построена методами металлографического рентгеновского анализа (рис. 5.139). Она представляет собой сложную систему с четырьмя промежуточными фазами и значительной взаимной растворимостью компонентов. Максимальная растворимость Ta в Ir ~16 % (ат.), Ir в Ta ~7,2 % (ат.). Отмечается температурная зависимость взаимной растворимости компонентов. Соединение $TaIr_3$ плавится конгруэнтно при температуре ~2450 °С. Оно характеризуется областью гомогенности (16—14 %). Соединения σ- и $α_1$-фазы образуются по перитектическим, $α_2$-фаза — по перитектоидной реакциям при температурах 2475, ~2120 и 1860 °С соответственно. Кристаллическая структура фаз приведена в табл. 5.21. Следует отметить широкие области гомогенности существования $α_1$-, σ-фазы и $TaIr_3$ [9, 332].

Ir — P. Известно о существовании трех фосфидов: Ir_2P, IrP_2, IrP_3 (рис. 5.140) [9, 335, 404]. Со стороны Ir в системе наблюдается эвтектика при температуре ~1300 (1268) °С. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.22.

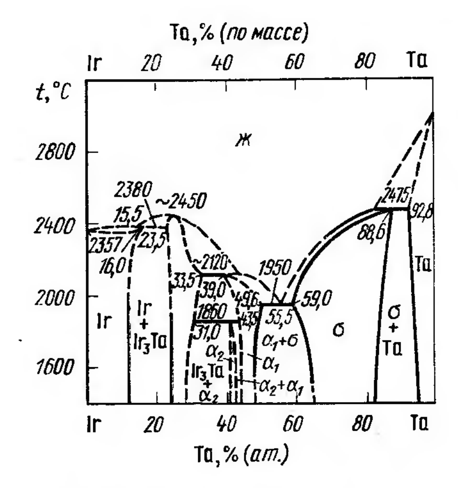


Рис. 5.139. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Ta

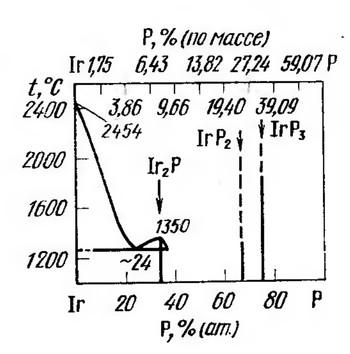


Рис. 5.140. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—P

Ir — As, Sb. Известно о существовании двух соединений в системе Ir — As и трех соединений в системе Ir — Sb, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.22. Со стороны Sb при температуре 619 °С наблюдается вырожденная эвтектика [9, 332, 335, 404].

Ir — Bi [9, 332, 428]. При непосредственном сплавлении Ir и Bi не образуют соединений (рис. 5.141) [9, 332, 428]. В смеси компонентов, полученной при нагреве выше точки кипения Bi (1420 °С), были идентифицированы соединения Ir_2Bi и IrBi. Металлографическими и рентгеновскими исследованиями установлено также образование в системе соединений $IrBi_2$ и $IrBi_3$, которые образуются по перитектическим реакциям при температурах 700—900 и 400—700 °С соответственно. Обе реакции протекают с малыми скоростями. Соединение $IrBi_2$ имеет ромбическую решетку $a=0{,}58$, $b=0{,}69$, $c=0{,}73$ нм [428].

Взаимодействие иридия с элементами VI группы

Ir — Cr. Диаграмма состояния представляет сложную систему с широкими областями твердых растворов на основе исходных компонентов и двумя промежуточными фазами (рис. 5.142) [9, 332, 429]. Максимальная растворимость Cr в Ir ~28 % (ат.). В области твердого раствора на основе Ir в области концентраций 16—28 % (ат.) Cr при понижении температуры наблюдается образование упорядоченной фазы со структурой типа Cu_3Au, границы существования которой требуют уточнения. Промежуточные фазы ε и β образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2200 и 1750 °С и имеют области гомогенности 32—68 % Cr при 1750 °С и 73—82 % Cr при 1400 °С соответственно. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. Максимальная растворимость Ir в Cr 12 %, снижается до 5 % при 1000 °С.

Ir — Mo. Диаграмма состояния системы исследована методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Она представляет собой сложную систему с широкими областями твердых растворов и несколькими промежуточными фазами (рис. 5.143). Растворимость Mo в Ir при температуре 2300 °С составляет 22 % (ат.) и мало зависит от температуры, в то время как растворимость Ir в Mo

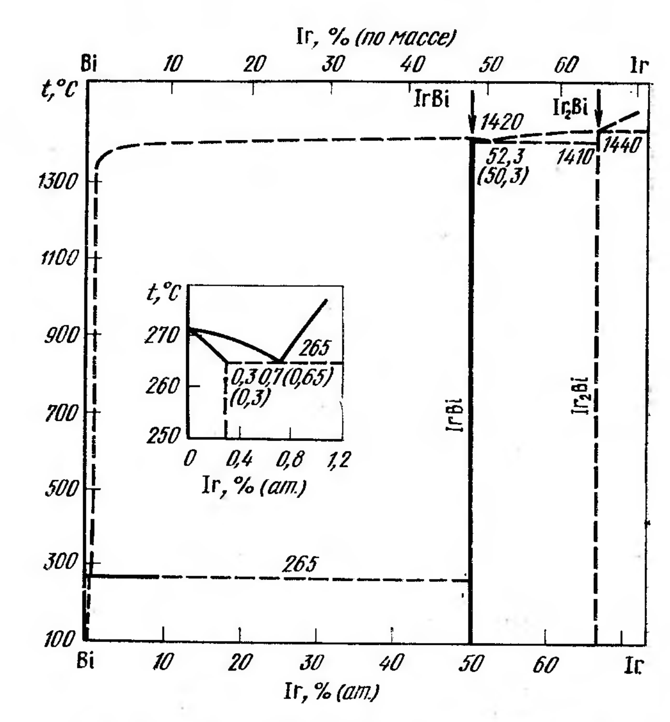


Рис. 5.141. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Bi

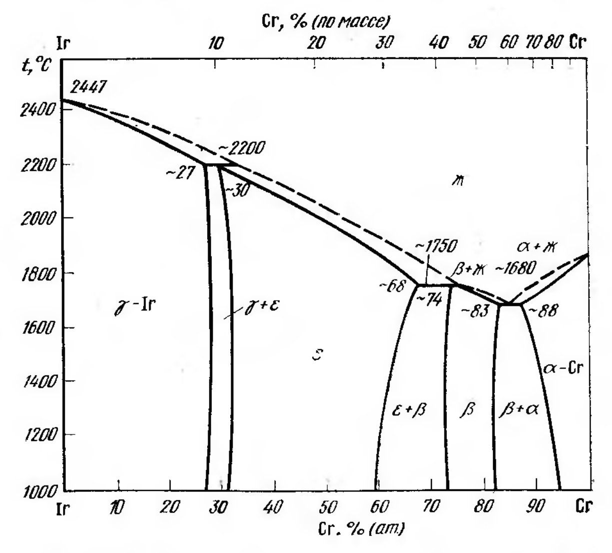


Рис. 5.142. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Cr

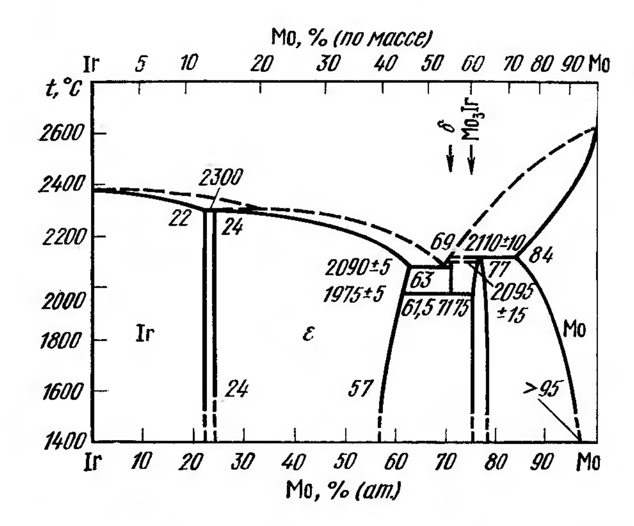


Рис. 5.143. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Mo

сильно зависит от температуры. Промежуточная ε-фаза образуется по перитектической реакции при 2300 °С и 24 % (ат.) Mo. Она существует в широком интервале концентраций от 24 до 57 % (ат.) Mo при 1600 °С. Кристаллическая структура ε-фазы гексагональная типа Mg. В области существования ε-фазы обнаружены две упорядоченные фазы: α-$MoIr_3$ и MoIr. α-$MoIr_3$ существует в интервале температур 1300—2290 °С и концентраций 60—62 % (ат.) Ir при 2290 °С и 58—66 % (ат.) Ir при 1420 °С. Она обладает кристаллической структурой типа $MgCd_3$ с восемью атомами в элементарной ячейке (см. табл. 5.21). Соединение $MoIr_3$ имеет узкую область гомогенности, существует в интервале температур 1300—1610 °С и обладает ромбической решеткой типа MgCd с четырьмя атомами в элементарной ячейке (см. табл. 5.21). В области ε-фазы предполагается два эвтектоидных превращения: (ε⇄α-$MoIr_3$+ +MoIr) и (ε⇄Mo_3Ir+MoIr) при ~1420 °С и 56 % (ат.) Ir и ~1400 °С и 44 % (ат.) Ir соответственно. σ-фаза образуется по перитектической реакции при 2095 °С и 71 % (ат.) Mo. Оиа существует в узком интервале концентраций и распадается эвтектоидно при 1975 °С. Она обладает тетрагональной решеткой типа β-U (см. табл. 5.21). Соединение ~Mo_3Ir также образуется по перитектической реакции при 2110 °С и 77 % (ат.) Mo и существует в интервале от 75 до 78 % (ат.) Mo. Оно имеет кубическую структуру типа Cr_3Si (см. табл. 5.21). В системе наблюдается эвтектическое взаимодействие σ- и ε-фаз при 2080 °С и 69 % (ат.) Mo [332, 429].

Ir—W. Диаграмма состояния построена методами металлографического, рентгеновского и микроспектрального анализов измерения температур плавления и микротвердости фаз [332, 431]. Диаграммы качественно подобны, за исключением реакции образования твердого раствора на основе Ir. На рис. 5.144 приведена диаграмма состояния системы Ir — W по данным работы [431] (см. рис. 5.144, *а*). Она представляет собой сложную систему с двумя промежуточными фазами. Отмечается широкая область твердых растворов на основе Ir: 22 % (ат.) W при 2560 °С и ~10 % (ат.) W при 1000 °С. По данным [332] (см.

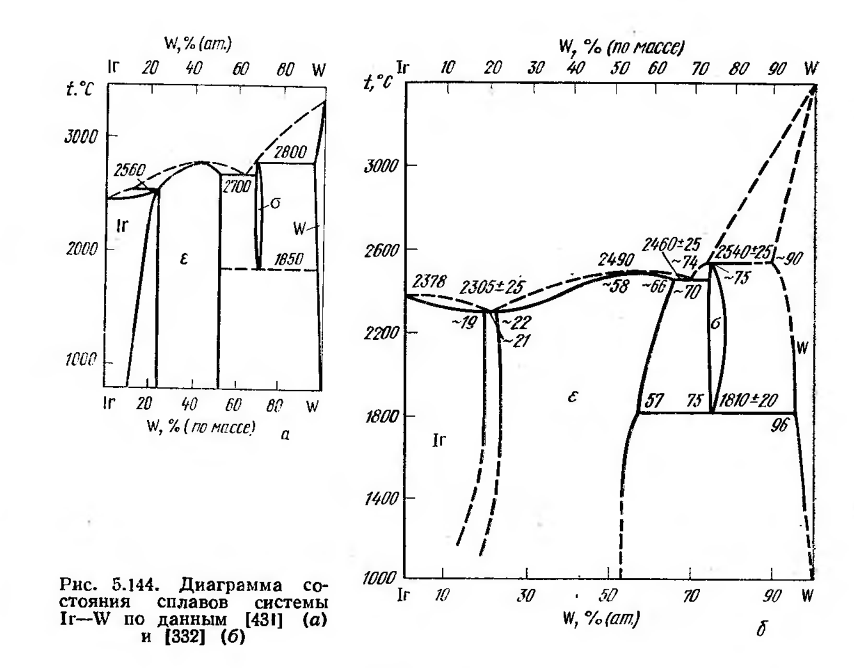


Рис. 5.144. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—W по данным [431] (*а*) и [332] (*б*)

рис. 5.144, *б*) со стороны Ir наблюдается эвтектическое взаимодействие при 2305±25 °С и 21 % (ат.) W. Растворимость Ir в W невелика: 3 % (ат.) при 2000 °С и 1 % (ат.) при 1000 °С. Промежуточная ε-фаза плавится с открытым максимумом при температуре 2800±25 °С и существует в интервале гомогенности от 23 до 52 % (ат.) W. Микротвердость ε-фазы ~18500 МПа. В исследоваином интервале температур (до 1200 °С) ε-фаза стабильна, имеет гексагональную структуру типа Mg (см. табл. 5.21). σ-фаза образуется по перитектической реакции при ~2800 °С и 70 % (ат.) W. Она существует в узком интервале концентраций 69—71 % (ат.) W и эвтектоидио распадается прн 1850 °С. Микротвердость σ-фазы ~18500 МПа. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.21. По данным работы [332], в системе наблюдается также еще две упорядоченные фазы при температурах ниже 1200 °С: WIr и WIr_3. Кристаллическая структура их также приведена в табл. 5.21.

Ir — S, Se, Te. Имеются данные о существовании четырех сульфидов: Ir_2S_3, IrS, IrS_2 и Ir_3S_8($IrS_{\sim 3}$); трех селенидов: Ir_2Se_3, $IrSe_2$($IrSe_{1,9}$) и $IrSe_{\sim 3}$; двух теллуридов: $IrTe_2$ и Ir_3Te_8. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.22 [9, 332].

Взаимодействие иридия с элементами VII группы

Ir — Mn. Рентгенографическими и металлографическими исследованиями установлены границы фазовых областей в системе. Растворимость Mn в Ir 48 % (ат.) при 1350 °С и 41 % (ат.) при 650 °С. Максимальная растворимость Ir в γ-Mn составляет 32,5 % (ат.), β-Mn — 2,5 % (ат.), в α-Mn — 4,5 % (ат.). Промежуточная фаза β_1 существует в интервале концентраций ~50—64 % (ат.) Mn и имеет примитивную тетрагональную решетку при температуре ниже 940 °С. При более высоких температурах существует модификация со структурой CsCl. В твердом рас-

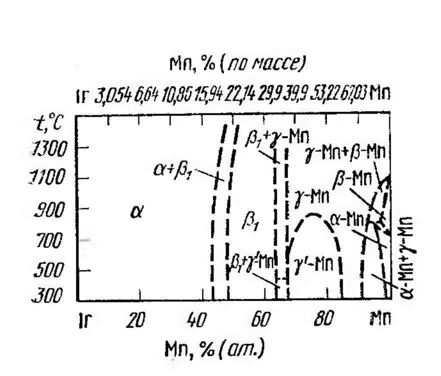


Рис. 5.145. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Mn

Рис. 5.146. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Re

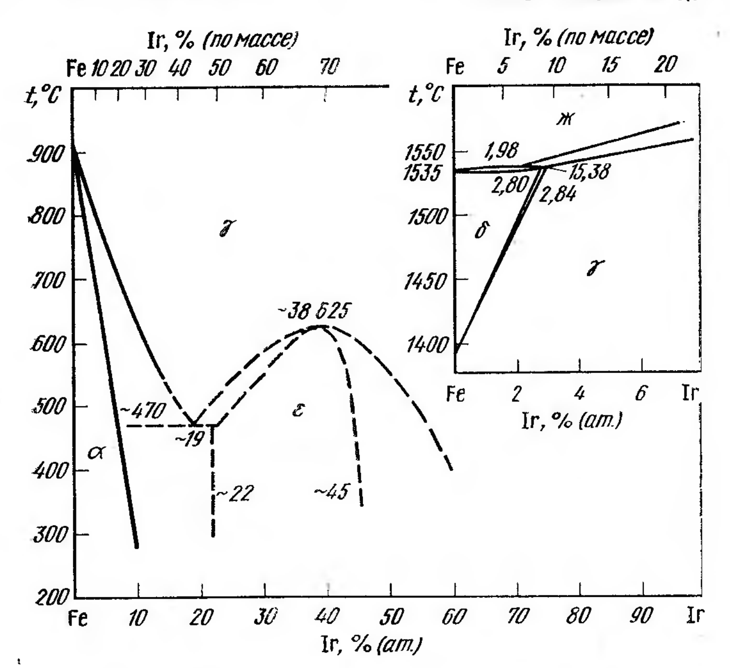


Рис. 5.147. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Fe

творе на основе γ-Mn при температурах ниже 900 °C вблизи состава Mn_3Ir происходит упорядочение по типу Cu_3Au (рис. 5.145) [9, 335].

Ir — Tc. В системе не обнаружено промежуточных фаз. Растворимость Ir в Tc 70 % (ат.), Tc в Ir менее 25 % (ат.). Сплав с 25 % (ат.) Tc двухфазен [332].

Ir — Re. Диаграмма состояния системы построена методами измерения температур плавления, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.146) [9, 432]. Она представляет собой простую перитектическую диаграмму без промежуточных фаз. Растворимость Re в Ir 35 % (по массе) при температуре перитектики 2800 °C и 28 % при 1000 °C. Легирование Ir Re сопровождается значительным повышением твердости и уменьшением параметра решетки Ir. Растворимость Ir в Re ~40 % (по массе). Легирование Re Ir сопровождается уменьшением параметров решетки Re:

	a, нм	*c*, нм	*c/a*	$V_{ат}$, нм³
Re—10 % Ir . . .	0,27610	0,44314	1,6050	1,4638
Re—20 % Ir . . .	0,27608	0,44052	1,5956	1,4548
Re—30 % Ir . . .	0,27578	0,43865	1,5006	1,4456
Re—40 % Ir . . .	0,27545	0,43739	1,5879	1,4382

Взаимодействие иридия с элементами VIII группы

Ir — Fe. Для системы были установлены границы фазовых областей (рис. 5.147) [9, 332]: γ-Fe и Ir образуют непрерывный ряд твердых растворов. Промежуточная ε-фаза образуется при температуре ниже ~625 °C, интервал гомогенности этой фазы трудно установить из-за малой скорости образования. При 400 °C ε-фаза существует в интервале от 55 до 78 % (ат.) Fe. По мере увеличения содержания Fe параметры решетки ε-фазы уменьшаются от $a=0{,}265$, $c=0{,}429$ нм до $a=0{,}258$, $c=0{,}415$ нм. Увеличение содержания Ir в Fe приводит к стабилизации аустенита относительно γ/α-превращения и активации γ/ε-превращения [433].

Ir—Co. Известно, что Ir с β-Co образуют непрерывный ряд твердых растворов с минимумом на гипотетических кривых ликвидуса и солидуса. Граница β-области лежит между 25 и 50 % (ат.) Co (рис. 5.148) [9, 335].

Ir—Ni. Система исследована во всем интервале концентраций методами измерения параметров решетки, удельной электронной теплоемкости, магнитной восприимчивости и температуры Дебая. Установлено, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале температур и концентраций. В работе [435] подтверждено отсутствие в сплавах второй фазы или фазы со сверхструктурой в интервале концентраций от 25 до 97 % (ат.) Ni. Период решетки всех сплавов имеет небольшое положительное отклонение от закона Вегарда. Диаграммы состояния систем Ir с Ru, Os и Rh приведены выше [434].

Ir—Pd [335, 351]. Диаграмма состояния системы исследовалась неоднократно. По данным работ [436], сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых рас-

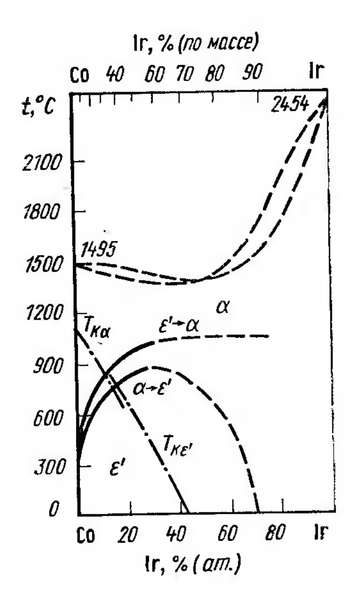


Рис. 5.148. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Co

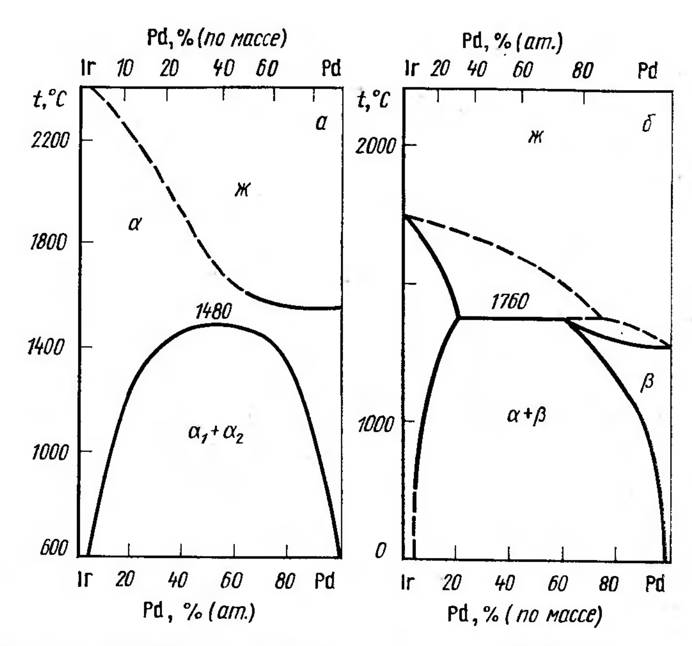


Рис. 5.149. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Pd по данным [436] (*а*) и [437] (*б*)

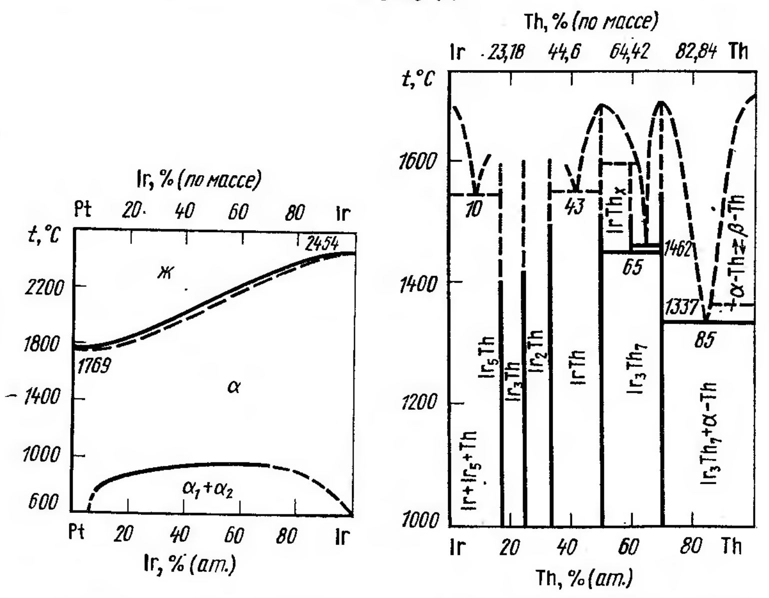


Рис. 5.150. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Pt.

Рис. 5.151. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—Th

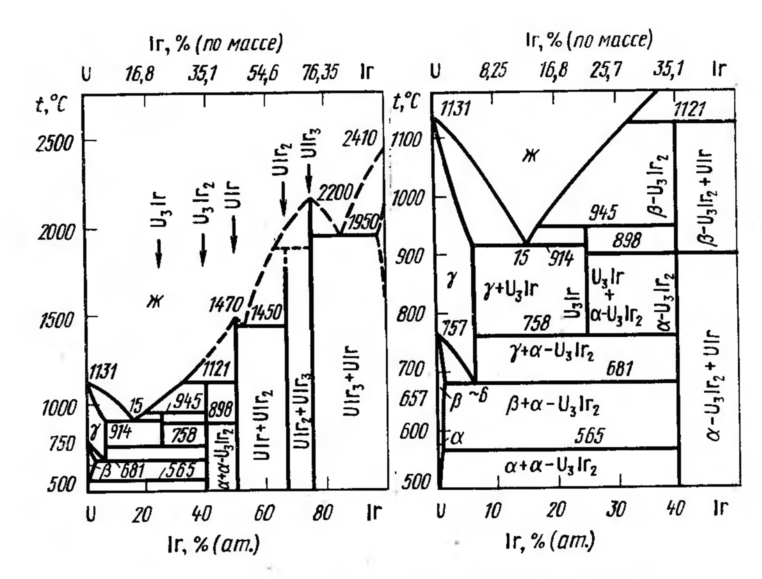


Рис. 5.152. Диаграмма состояния сплавов системы Ir—U

творов. При понижении температуры ниже 1500 °C в системе наблюдался распад твердых растворов. Двухфазная область при низких температурах занимает большую часть диаграммы (рис. 5.149, *а*). По данным [437], диаграмма состояния системы представляет простую диаграмму состояния перитектического типа без промежуточных фаз (рис. 5.149, *б*). Максимальная растворимость Pd в Ir ~17 % (по массе) [25 % (ат.)], Ir в Pd 38 % (по массе) [25 % (ат.)]. Наблюдается сильная температурная зависимость взаимной растворимости компонентов, которая сопровождается заметным изменением твердости, прочности и удельного электросопротивления [438]. Двухфазная область (Pd+Ir) при 700 °C простирается от 5 до 81 % (по массе) Ir.

Ir — Pt. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов. При понижении температуры наблюдается распад твердых растворов (рис. 5.150). Критическая точка распада 845 °C [9, 332].

Взаимодействие иридия с актиноидами

Ir — Th. Методами металлографического и рентгеновского анализов сплавов системы установлено, что в интервале температур 1000—1600 °C существует шесть промежуточных фаз (рис. 5.151). Соединения $ThIr_5$, $ThIr_2$, ThIr и Th_7Ir_3 плавятся конгруэнтно при температурах >1500 °C, а ~$ThIr_3$ и $ThIr_x$ [~60 % (ат.) Th] образуются по перитектическим реакциям. При 1462 °C $ThIr_x$ эвтектоидно распадается. В системе наблюдаются пять эвтектических взаимодействий: ($Ir+IrTh_5$), (~$ThIr_3$+ +$ThIr_2$) и ($ThIr_2$+ThIr) обнаружены при 10,23 и 43 % (ат.) Th (температура этих эвтектик выше 1500 °C), ($ThIr_x+Th_7Ir_3$) и (Th_7Ir_3+Th) при 65 и 85 % (ат.) Th и 1462 и 1337 °C соответственно. Растворимость компонентов не определялась [9, 332, 430].

Ir — U. Система исследовалась методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Диаграмма состояния системы характеризуется небольшой взаимной растворимостью компонентов с

пятью интерметаллическими соединениями (рис. 5.152) [9, 439]. Максимальная растворимость U в Ir 3 % (ат.) при 1950 °C, Ir в γ-, β- и α-U 5,5; 0,4 и 0,3 % (ат.) соответственно. Соединения UIr_3 и UIr плавятся конгруэнтно при 2000 и 1470 °C соответственно. UIr_2, U_3Ir_2 и U_3Ir образуются по перитектическим реакциям при температурах >1850, 1121 и 945 °C. Предполагается, что соединение U_3Ir_2 имеет полиморфное превращение при 898 °C. Соединение U_3Ir эвтектоидно распадается при температуре 758 °C. В системе наблюдаются три эвтектики: ($Ir+UIr_3$), (UIr_2+UIr) и (U_3Ir+γ-U) при 1950, 1450 и 914 °C соответственно. Ir понижает температуру превращения γ/β до 681 °C, β/α до 565 °C.

Ir — Pu. Рентгеновским анализом сплавов в системе обнаружены три соединения: $PuIr_2$, $\sim Pu_5Ir_3$, $\sim Pu_5Ir_4$. Установлено, что Pu_5Ir_4 изоструктурно соединению Pu_5Rh_4, а Pu_5Ir_3 — Pu_5Ru_3 и Pu_5Os_3. Заметной растворимости Ir в ε- и δ-Pu не обнаружено, растворимость Pu в Ir при 1000 °C составляет 0,1 % [9, 351].

5.7. Двойные диаграммы состояния палладия

Взаимодействие палладия с элементами I группы

Pd — Li. Диаграмма состояния системы построена методами дифференциально-термического анализа (ДТА), микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения магнитных свойств и приведена на рис. 5.153 [9, 440, 442]. Методами ДТА и микроструктурного анализа в системе обнаружено восемь промежуточных фаз, однако существование Li_5Pd и Li_3Pd не было подтверждено рентгенографически. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.23. Исследованы магнитные свойства сплавов [9]. Магнитная восприимчивость большинства сплавов положительна, но при содержании 40—50 % (ат.) Pd магнитная восприимчивость при комнатной температуре ~0. Сверхпроводимость сплавов, богатых Pd, не превышала 1,5 K.

Pd — Na. Максимальное понижение температуры плавления натрия на 0,4 °C достигается при содержании в нем 0,62 % (ат.) или 2,8 % (по массе) Pd [9, 351].

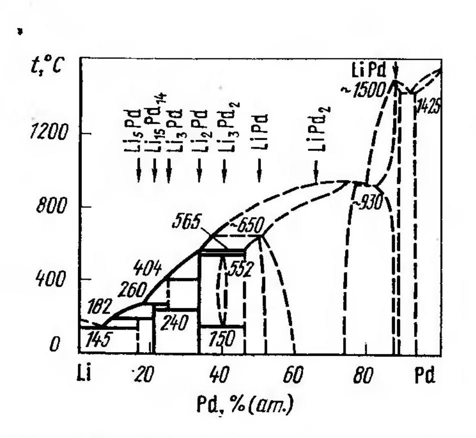


Рис. 5.153. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Li

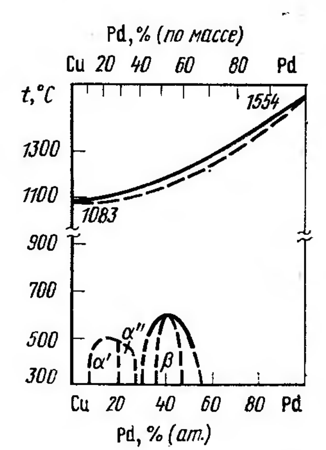


Рис. 5.154. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Cu

ТАБЛИЦА 5.23

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Li—Pd [440, 442]

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
$LiPd_7$	Куб., $LiPt_7$	$a=0,7713\div0,7730$
$LiPd_2$	Гекс. (?)	$a=0,3836$, $c=0,4336$, $a/c=1,13$
LiPd	Гекс., LiRh	$a=0,27406\div0,27673$, $c=0,4280\div0,41306$, $a/c=1,56\div1,49$
LiPd	Куб., CsCl	$a=0,2977$ (0,2986)
Li_3Pd_2	Куб., CsCl (?)	$a=0,2972$
Li_2Pd	Гекс., AlB_2	$a=0,4222\div0,4241$, $c=0,2724\div0,2740$, $a/c=0,65$
LiPd	Куб., BiF_3	$a=0,6187$
$Li_{15}Pd_4$	Куб., $Cu_{15}Si_4$	$a=1,0697\div1,0676$
Li_xPd	Куб.	$a=1,9009\div1,9347$

Pd — Cu. По данным многочисленных работ, сплавы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов во всем интервале концентраций (рис. 5.154) [9, 351]. Анализ литературных данных, проведенный в работе [351], позволил считать, что в системе при низких температурах существуют две упорядоченные фазы, близ-

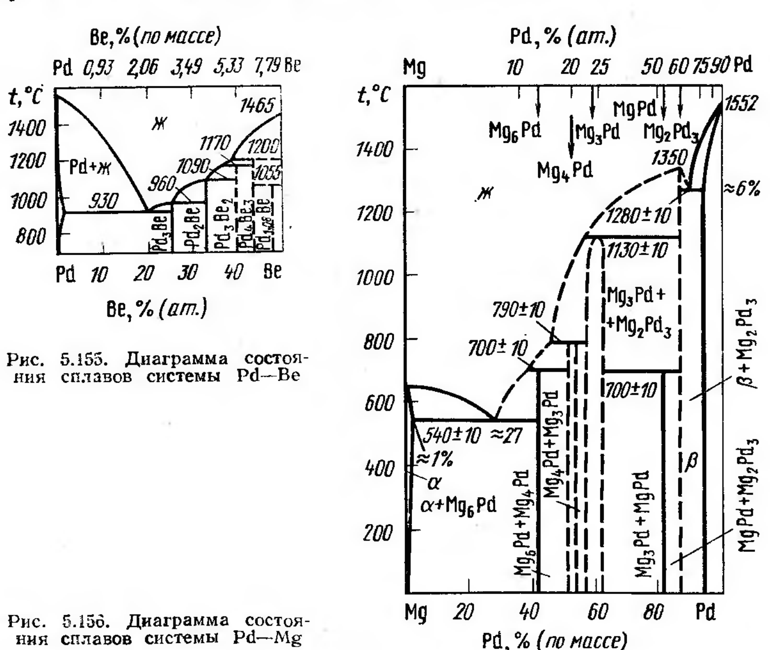


Рис. 5.155. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Be

Рис. 5.156. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Mg

кие к стехиометрическим составам PdCu и $PdCu_3$. В интервале концентраций 10—25 % (ат.) Pd наблюдалось образование тетрагональной структуры, основой для которой является субструктурная ячейка типа Cu_3Au. Полностью упорядоченная фаза имеет тетрагональную решетку: $a=0,5826$, $c=0,7328$ нм, с 20 атомами на элементарную ячейку. Упорядочение наблюдается в интервале концентраций 30—50 % (ат.) Pd и связано с образованием кубической структуры типа CsCl. Упорядоченная фаза PdCu имеет $a=0,2973$ нм [404]. Свойства сплавов Pd—Cu в закаленном состоянии с температур выше точек превращения изменяются по кривым, характерным для непрерывных рядов твердых растворов. В этом состоянии все сплавы прекрасно обрабатываются давлением вхолодную. Коррозионная стойкость сплавов понижается с увеличением концентрации Cu. Изменение степени порядка в сплавах приводит к изменению удельной теплоемкости при низких температурах и дебаевской температуры [443], электрических и химических свойств [444, 445].

Взаимодействие палладия с элементами II группы

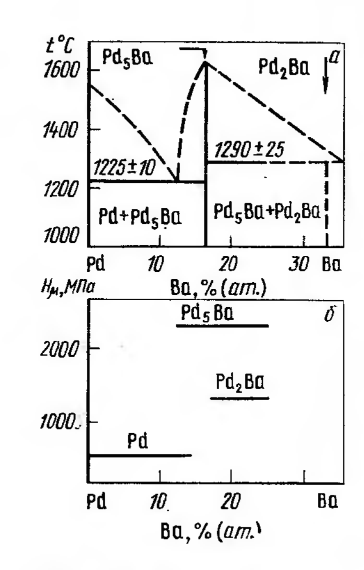
Pd — Be. Диаграмма состояния до 50 % Be (рис. 5.155) [351] построена методами термического и микроструктурного анализов. Растворимость Be в Pd составляет 0,6—1,0 % (ат.) [0,05—0,09 % (по массе)] при 950 °С и менее 0,6 % (ат.) при 400 °С. Растворимость Pd в Be, по данным изменения периодов решетки и микроскопического анализа, составляет при 1200 °С 3,2 % (ат.) [28 % (по массе)], при 1000 °С 1,4 % (ат.) [434], при 800 °С 0,9 % (ат.) [391], при 600 °С 0,7 % (ат.) [7,7 % (по массе)]. На бериллиевой стороне диаграммы установлено существование соединений Be_5Pd и $Be_{12}Pd$. Соединение BePd обладает кубической структурой типа CsCl ($B2$) с $a=0,2819$ нм. Структура соединения Be_5Pd аналогична структуре Лавес-фазы типа $MgCu_2$ ($C15$) с $a=0,5994$ нм. $Be_{12}Pd$ обладает тетрагональной структурой с периодами решетки $a=0,7271$; $c=0,4251$ нм; $c/a=0,585$.

Pd — Mg. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного рентгеновского, фазового анализов измерения твердости и микротвердости фаз (рис.5.156) [351]. Растворимость Mg в Pd ~20 % (ат.) при температуре эвтектики; растворимость Pd в Mg не превышает 0,21 % (ат.) [1 % (по массе)] при температуре эвтектики и 0,12 % (ат.) [0,55 % (по массе)] при комнатной температуре. Эвтектические превращения в системе наблюдаются при температурах 540 и 1280 °С и 7,86 % (ат.) [27 % (по массе)] и 61—62 % (ат.) [88—89 % (по массе)] Pd соответственно.

Кристаллическая структура некоторых промежуточных фаз приведена ниже: MgPd обладает кубической структурой типа CsCl ($B2$) с $a=0,316$ нм; $Mg_{0,9}Pd_{1,1}$ — примитивной тетрагональной решеткой типа AuCu($L1_0$) с $a=0,302$; $c=0,341$ нм; $c/a=1,13$; Mg_6Pd — кубической структурой с $a=1,00$ нм. Легирование Pd Mg сопровождается упрочнением его и повышением удельного электросопротивления до 50 мкОм·см при 8 % (по массе) Mg и уменьшением плотности на 25—30 %. Добавка Pd к Mg до 6 % (по массе) повышает его механические характеристики и прочность последнего при 300 °С. Легирование Mg Pd до 0,5 % (по массе) сопровождается небольшим снижением упругих свойств и коэффициента линейного теплового расширения.

Pd — Ca. Известно о существовании соединения $CaPd_2$ — Лавес-фазы со структурой типа $MdCu_2$ ($C15$) с $a=0,7953$ нм [9, 351]; PdCa со структурой типа CsCl с $a=0,3515$ нм [451] или 0,93522 нм [452].

Pd — Sr. Микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями системы обнаружены конгруэнтно плавящиеся соединения $SrPd_5$ и $SrPd_2$, между которыми образуется эвтектика [9, 351]. Кристаллическая структура фазы $SrPd_5$ типа $CaCu_5$, $a=0,5261$, $c=0,4058$ нм; фазы $SrPd_2$ — фазы Лавеса типа $MgCu_2$, $a=0,7826$ нм. Соединение



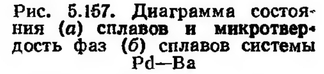
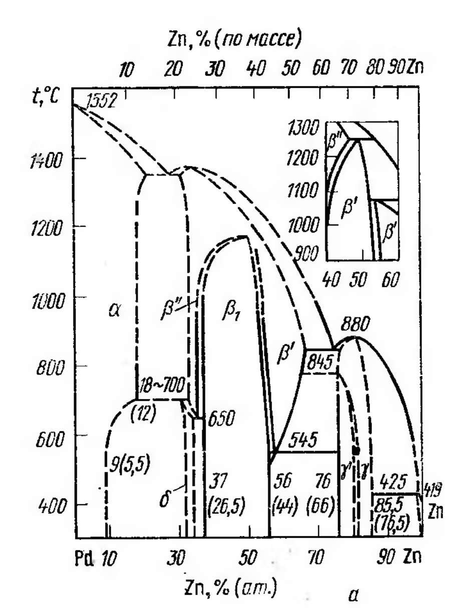


Рис. 5.157. Диаграмма состояния (*а*) сплавов и микротвердость фаз (*б*) сплавов системы Pd—Ba



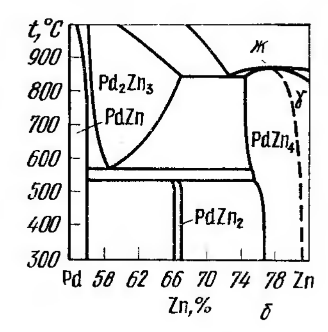


Рис. 5.158. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Zn по Кестеру (*а*) и часть диаграммы состояния в области существования Pd_2Zn_3 (*б*)

SrPd обладает структурой CrB с периодами $a=0,419$, $b=1,131$, $c=0,452$ нм [452].

Pd — Ba. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости и микротвердости фаз, удельного электросопротивления (рис. 5.157) до 33 % (ат.) Ba [9, 351]. Кристаллическая структура соединений: $BaPd_5$ типа $CaCu_5$ с $a=0,5494$, $c=0,4344$ нм; $BaPd_2$ типа $MgCu_2$ с $a=0,7953$ нм. По данным работы [453], соединение $BaPd_5$ образуется по перитектике при температуре 1260 °С. Соединение BaPd так же, как и SrPd, обладает структурой типа CrB с $a=0,435$, $b=1,179$, $c=0,468$ нм [452].

Pd — Zn. Диаграмма состояния (рис. 5.158) [351] построена методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов. Растворимость Zn в Pd ~18 % (ат.) при 780 °С и ~9 % (ат.) при 530 °С. Растворимость Pd в Zn незначительная. Кристаллическая

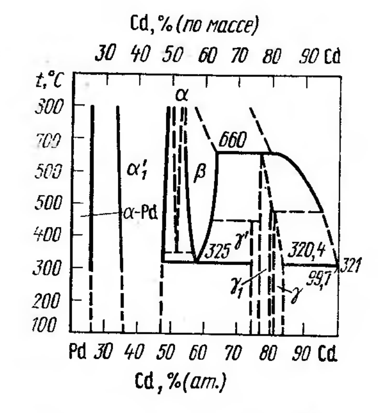


Рис. 5.159. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Cd

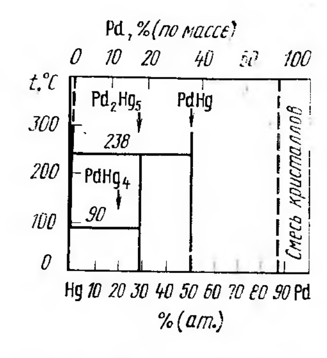
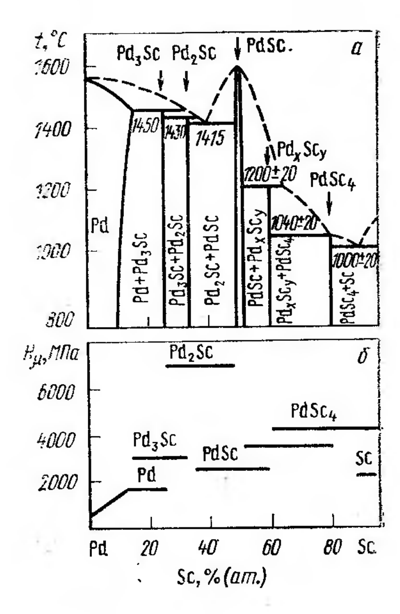


Рис. 5.160. Ориентировочная диаграмма состояния сплавов системы Pd—Hg

структура фаз: фазы β′ и β″ имеют после закалки одинаковую кубическую структуру типа CsCl ($B2$) с периодами $a=0{,}304$ нм при содержании 60,5 % (ат.) и $a=0{,}305$ нм при содержании цинка 32,5—34,6 % (ат.), фаза β_1 изоструктурна соединению CuAu ($L1_0$) с $a=0{,}413$ нм, $c/a=0{,}810$ при 44,5 % (ат.) Zn и с $a=0{,}409$ нм, $c/a=0{,}81$ при 52,2 % (ат.) Zn. Изучена структурная и термодинамическая стабильность фаз β′ и β_1. Высокая стабильность их связывается с переходом электронов от атомов Zn на d-уровень атомов Pd, наличие при этом ионной составляющей обеспечивает стабильность структур $B2$ и $L1_0$ в этой системе [454—457]. Уточнение диаграммы состояния в области концентраций 50—82 % (ат.) Zn приведено на рис. 5.158, *б* по данным работы [458]. По перитектоидной реакции при 530±10 °С образуется соединение $PdZn_2$, обладающее орторомбической C-центрированной структурой с $a=0{,}7525$, $b=0{,}7363$, $c=1{,}2307$ нм с 16 атомами Pd и 32 атомами Zn в элементарной ячейке. γ-фаза включает идеальный состав Pd_5Zn_{21}, равный 80,8 % (ат.) [70,02 % (по массе) Zn], обладает структурой γ-латуни с периодами решетки $a=0{,}907$ нм при 83 % (ат.) Zn; $a=0{,}902$ нм у границы γ-фазы со стороны Zn и $a=0{,}911$ нм при 81,6 % (ат.) Zn; η-фаза имеет гексагональную решетку с $c/a=1{,}55$.

Pd—Cd. Диаграмма состояния (рис. 5.159) построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Растворимость Cd в Pd на основании измерения параметров решетки составляет 27 % (ат.), растворимость Pd в Cd незначительна. По данным работы [459] растворимость Cd в Pd при 1150 °С составляет 29,2 % (ат.), при 1140 °С 28 % (ат.), при 900 °С 26,8 % (ат.). Период решетки твердого раствора возрастает с 0,3892 нм для нелегированного Pd до 0,3978 нм при содержании 26,8 % (ат.) Cd. Кристаллическая структура промежуточных фаз: α′ имеет тетрагональную решетку типа CuAu ($L1_0$) с $a=0{,}228$, $c=0{,}362$ нм, $c/a=0{,}845$ при 49 % (ат.) Cd; $a=0{,}422\div0{,}427$ нм, $c/a=0{,}85\div0{,}84$ в интервале концентраций 39,7—46 % (ат.) Cd [459]. β-фаза имеет о. ц. к. решетку с $a=0{,}325$ нм при 58,8 % (ат.) Cd. γ-фаза в области гомогенности 80,7—83,3 % (ат.) Cd с кристаллической структурой γ-латуни имеет $a=0{,}996$ нм при 82,5 % (ат.) Cd. γ_1-фаза в области гомогенности 77—80 % (ат.) Cd

Рис. 5.161. Диаграмма состояния (*а*) сплавов и микротвердость (*б*) фаз сплавов системы Pd—Sc



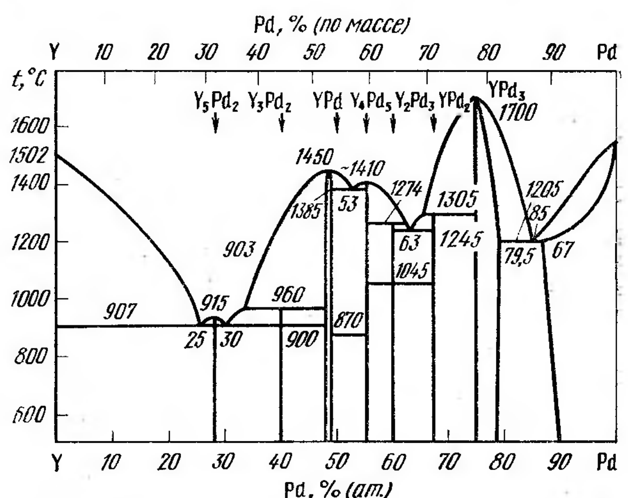


Рис. 5.162. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Y

имеет более низкую симметрию с $a=0{,}993$ нм при 78 % (ат.) Cd. Еще одну модификацию представляет фаза γ′. Границы фазовых областей в системе были определены рентгенографически и подтверждены измерениями магнитной восприимчивости. При легировании Pd Cd наблюдается изменение свойств на 1 % (ат.) легирующей добавки: повышение твердости на 49 МПа, временного сопротивления на 28 МПа, удельного

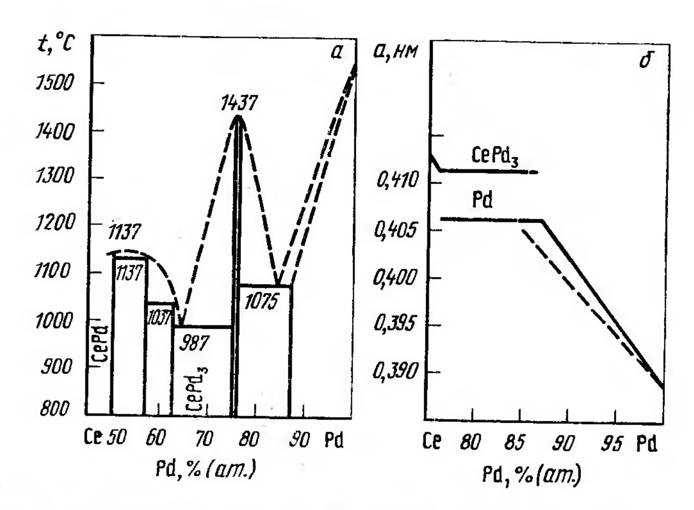


Рис. 5.163. Диаграмма состояния (*а*) сплавов системы Pd—Ce и изменение параметров решетки (*б*) твердых растворов на основе Pd

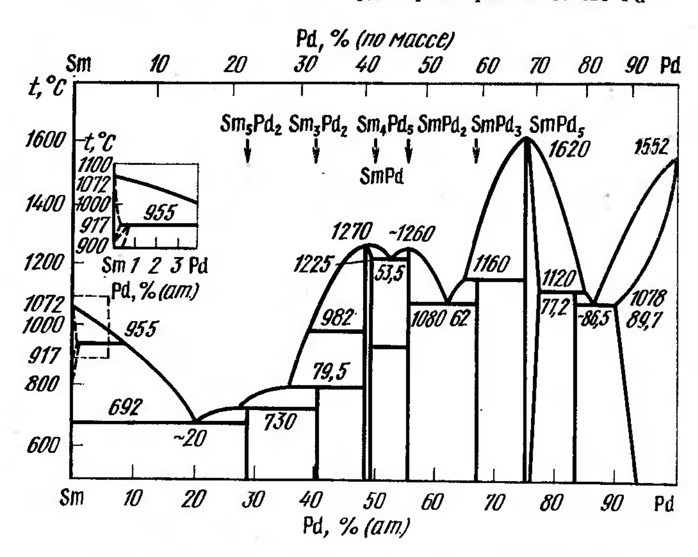
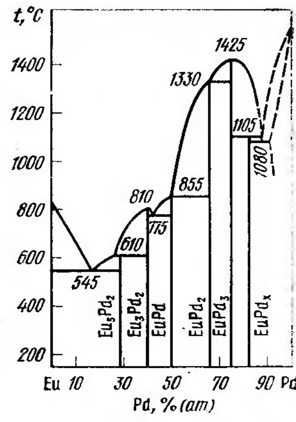


Рис. 5.164. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Sm

электросопротивления на $1{,}34 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, падение величины температурного коэффициента на $0{,}67 \cdot 10^{-3}$, абсолютной т. э. д. с. на 0,8 мкВ. Сплавы Pd с Cd в области твердого раствора технологичны и хорошо обрабатываются вхолодную.

Pd — Hd. Ориентировочная диаграмма состояния системы Pd — Hg (рис. 5.160) приведена по данным [460]. Подтверждено существование соединений Pd_5Hg_2, $PdHg_4$, PdHg, образующихся, вероятно, по пери-

Рис. 5.165. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Eu



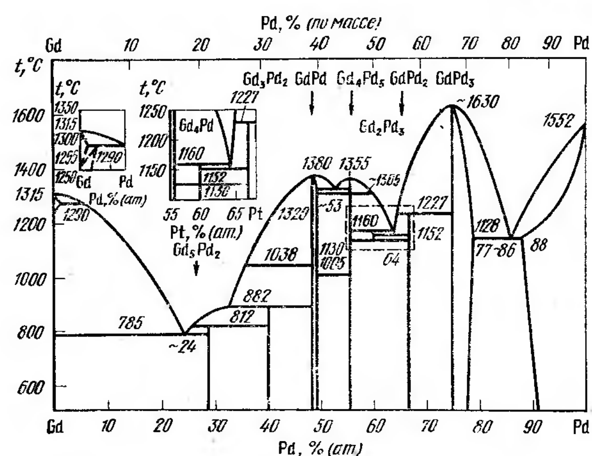


Рис. 5.166. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Gd

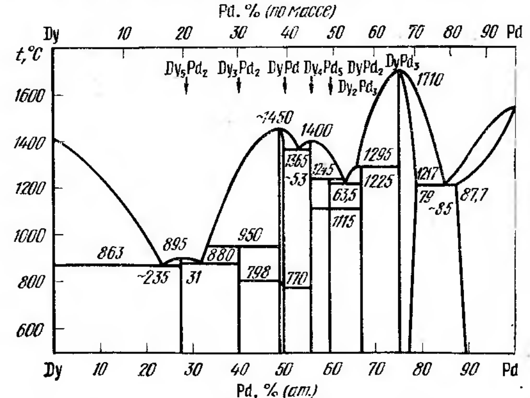


Рис. 5.167. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Dy

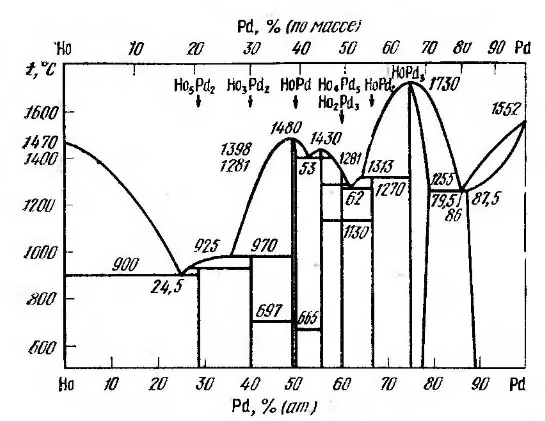


Рис. 5.168. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ho

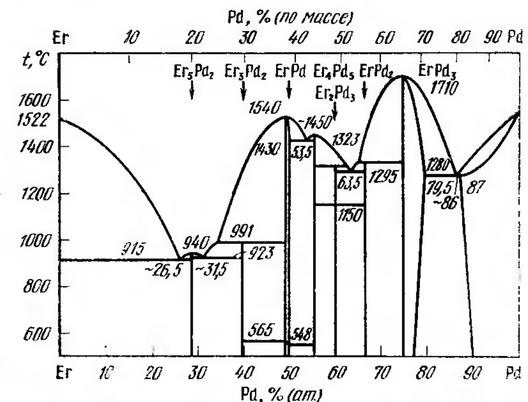


Рис. 5.169. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Er

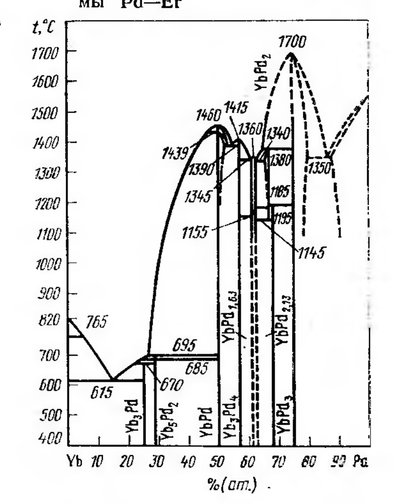


Рис. 5.170. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Yb

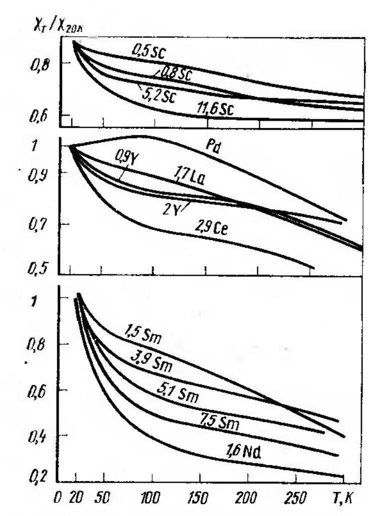


Рис. 5.171. Относительная магнитная восприимчивость сплавов Pd—РЗМ, % (по массе), в интервале температур 4,2—300 К

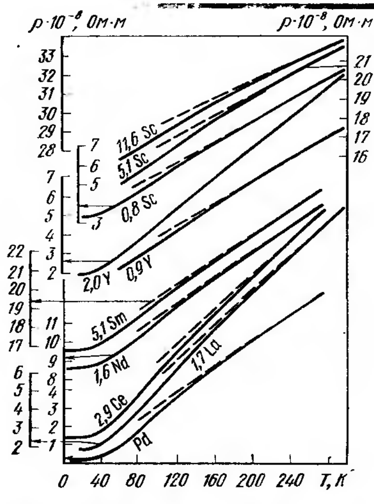
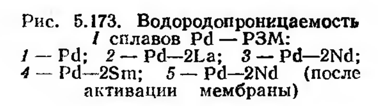
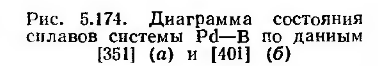
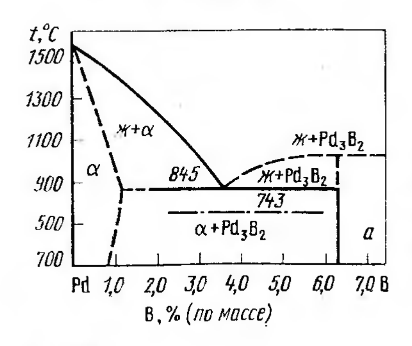


Рис. 5.172. Температурная зависимость электросопротивления сплавов Pd—РЗМ, % (по массе)


Рис. 5.173. Водородопроницаемость *I* сплавов Pd — РЗМ:
1 — Pd; *2* — Pd—2La; *3* — Pd—2Nd; *4* — Pd—2Sm; *5* — Pd—2Nd (после активации мембраны)


Рис. 5.174. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—B по данным [351] (*а*) и [401] (*б*)



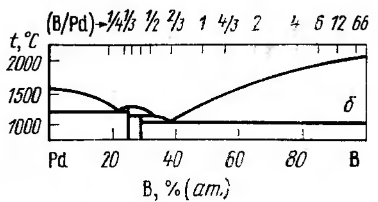


ТАБЛИЦА 5.24

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ С РЗМ [9, 452, 461, 463, 467]

Легирующий элемент	Растворимость в Pd, % (ат.)	t эвтектики, °С	Соединения RPd_3	
			t образования, °С	параметры решетки, мм
Sc	15	1450	1450	0,3981
Y	13	1205	1700	0,4068
La	1,5	1130	—	0,4235
Ce	13	1075	1437	0,4114
Pr	—	—	—	0,4130
Nd	1,5	1150	—	0,4130
Sm	10,3	1078	1620	0,4110
Eu	10	1080	1425	0,40869
Gd	12	1128	1630	0,40813
Tb	—	—	—	0,4069
Dy	12,3	1217	1710	0,4076
Ho	12,5	1255	1730	0,4064
Er	13	1280	1710	0,4056
Yb	16,5	1350	1700	0,4054
Lu	—	—	—	0,4028

Примечание. Все соединения RPd_3 имеют кристаллическую структуру типа $AuCu_3$ и плавятся конгруэнтно, за исключением соединения $SmPd_3$, которое образуется по перитектической реакции.

ТАБЛИЦА 5.25

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С РЗМ [9, 452, 461—464, 469, 470]

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм		
		a	b	c
$Sm_{10}Pd_2$	$(Sm_{10}Pd_2)$	2,4853	0,5765	1,6509
$EuPd_2$	$MgCu_2$	0,7458	—	—
Y_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3147	—	0,5697
La_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3860	—	0,5848
Ce_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3669	—	0,5824
Pr_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3595	—	0,5804
Nd_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3541	—	0,5790
Sm_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3387	—	0,5758
Gd_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3265	—	0,5738
Tb_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3178	—	0,5708
Dy_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3131	—	0,5690
Ho_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3070	—	0,5677
Er_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,3000	—	0,5671
Tm_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,2946	—	0,5657
Yb_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,2900	—	0,5654
Lu_3Pd_4	Pu_3Pd_4	1,2870	—	0,5642
SmPd (H)	CrB	0,377	1,065	0,456
GdPd (H)	CrB	0,373	1,060	0,455
DyPd	CsCe	0,3486	—	—

Продолжение табл. 5.25

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм		
		a	b	c
HoPd	CsCe	0,3467	—	—
ErPd	CsCe	0,3455	—	—
PdTm	CsCe	0,344	—	—
PdLu	CsCe	0,342	—	—
EuPd	CrB	0,4097	1,1121	0,4447
YbPd	CsCe	0,3447	—	—
Y_3Pd_2	Er_3Ni_2	0,8750	—	1,6488
Gd_3Pd_2	Si_2U_3	0,784	—	0,389
Dy_3Pd_2	Si_2U_3	0,7767	—	0,3893
Ho_3Pd_2	Si_2U_3	0,7718	—	0,3909
Er_3Pd_2	Si_2U_3	0,7670	—	0,3906
Eu_3Pd_2	Er_3Ni_2	0,9204	—	1,7303
La_3Pd_2	Er_3Ni_2	0,9096	—	1,7303
Ce_3Pd_2	Er_3Ni_2	0,8981	—	1,7078
Y_5Pd_2	Dy_5Pd_2	0,961	—	1,36
Dy_5Pd_2	Dy_5Pd_2	0,958	—	1,356
Ho_5Pd_2	Dy_5Pd_2	0,945	—	1,335
Er_5Pd_2	Dy_5Pd_2	0,944	—	1,336
Eu_5Pd_2	Mn_5C_2	1,7299	0,6985	0,7919
Yb_5Pd_2	Mn_5C_2	1,6321	0,6550	0,7680
Pd_2Tb_5	Dy_5Pd_2	0,960	—	1,358
Y_3Pd	Fe_3C	0,7664	0,9678	0,6500

Примечание. Периоды решетки некоторых соединений имеют координату β: $Sm_{10}Pd_2$—90,88°; Eu_5Pd_2—97°15′; Yb_5Pd_2—97°32′.

ТАБЛИЦА 5.26

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ (M_B) И ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ ($\theta_К$) СОЕДИНЕНИЙ R_7Pd_3 ТИПА Th_7Fe_3 [465, 466]

Соединение	Параметры решетки, нм			M_B	$\theta_К$, К
	a	c	c/a		
La_7Pd_3	1,0388	0,6552	0,631	—	—
Ce_7Pd_3	1,0212	0,6433	0,630	2,31	29
Pr_7Pd_3	1,0167	0,6384	0,628	3,39	30
Nd_7Pd_3	1,0113	0,6362	0,629	3,34	49
Sm_7Pd_3	1,0014	0,6301	0,629	—	—
Gd_7Pd_3	0,9980	0,6276	0,629	—	—

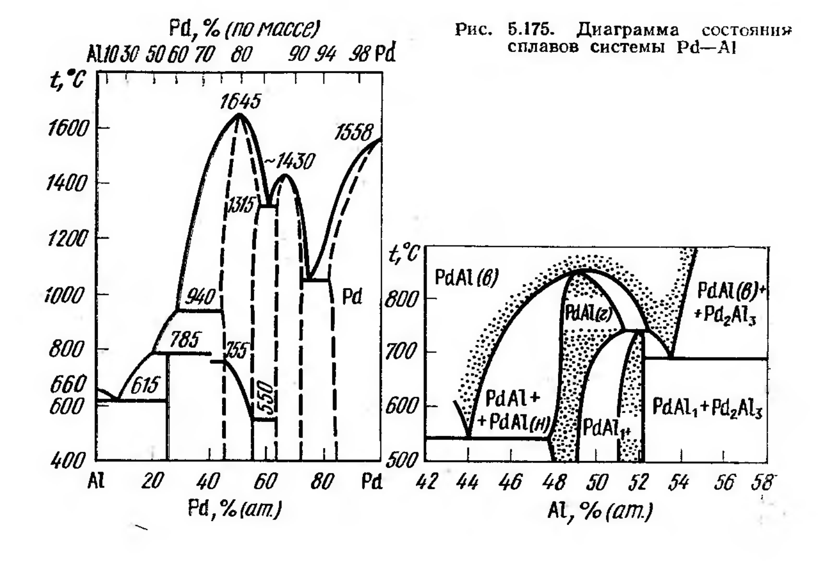
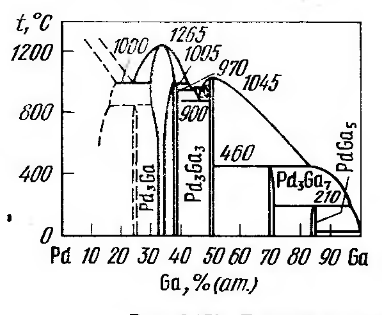


Рис. 5.175. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Al



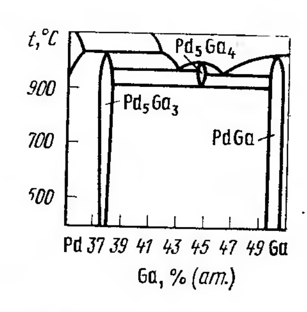


Рис. 5.176. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ga

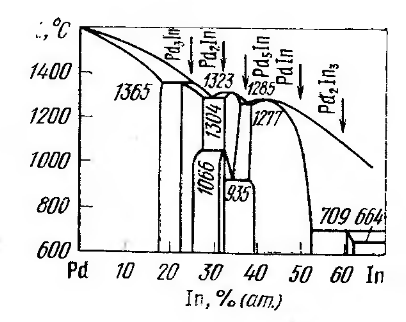


Рис. 5.177. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—In

ТАБЛИЦА 5.27

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ

Легирующий элемент	Содержание элемента, % (по массе)	Содержание элемента, % (ат.)	$t_{пл}$, °C	a, нм	HV, МПа	$\sigma_в$, МПа	$\chi \cdot 10^6$	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом · м
Pd	—	—	1552	0,3883	—	—	5,68	9,9
Sc	0,22	0,5	1550	0,3884	800	270	4,92	10,7
	0,61	0,8	1545	0,3885	1020	286	—	—
	2,36	5,2	1525	0,3895	1500	434	1,88	21,1
	5,35	11,6	1490	0,3915	1800	448	1,00	34,9
Y	0,49	0,6	1540	0,3890	1130	387	4,78	10,6
	0,73	0,9	1520	0,3905	1110	540	4,28	10,8
	1,57	1,95	1510	0,3910	1430	704	4,00	15,2
La	2	1,54	—	—	1100	—	4,1	14,8
Ce	1,0	0,7	1475	0,3900	850	—	—	12,6
	3,83	2,9	1360	0,3910	1530	316	3,02	15,7
	5,10	4,2	1300	0,3930	1560	433	1,88	55,6
	12,3	9,8	1150	0,3990	2190	490	—	—
Nd	2,2	1,5	1450	—	—	372	5,28	17,8
Sm	2,2	1,5	1450	0,3900	1670	597	4,08	14,8
	5,55	3,9	1350	0,3925	2390	862	2,97	22,9
	7,11	5,1	1305	0,3930	2490	877	2,88	26,2
	10,6	7,5	1260	0,3960	2920	934	2,20	35,7

тектическим реакциям. Кристаллическая структура промежуточных фаз: при содержании 27,7 и 32 % (ат.) Pd обнаружено существование фазы со структурой, близкой к структуре γ-латуни, в интервале концентраций 35,9—39,8 % (ат.) Pd наряду с γ-фазой наблюдается еще одна фаза со структурой, похожей на структуру соединения $PtZn_2$. PdHg обладает структурой типа CuAu ($L1_0$) с a=0,4284 нм, c/a=0,862; Pd_5Hg_2 — тетрагональной структурой с a=0,946₃, c=0,303₁ нм, c/a=0,320₃.

Взаимодействие палладия с элементами III группы

Взаимодействие Pd со Sc, Y и РЗМ рассмотрено на основании работ [9, 314, 315, 461—476]. Известные диаграммы состояния, построенные методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, измерения некоторых свойств, приведены на рис. 5.161—5.170. Кристаллическая структура промежуточных фаз и некоторые свойства их приведены в табл. 5.24—5.26. Влияние легирования на структуру и изменение физических свойств Pd в области твердых растворов приведено в табл. 5.27. На рис. 5.171—5.173 приведены температурные зависимости изменения электросопротивления, магнитной восприимчивости и водородопроницаемости от содержания легирующего элемента. В табл. 5.24 приведены также растворимости РЗМ в Pd и температуры эвтектических превращений со стороны Pd.

Pd — B. Ориентировочная диаграмма состояния Pd—B до 7 % (по массе), или 42 % (ат.) B приведена на рис. 5.174, *а*. Установлено, что сплавы, содержащие до 0,75 % (по массе), или 7 % (ат.) B, однофазны. Используя опубликованные экспериментальные данные по диаграмме состояния систем B с элементами аналогами Pd, расположение его

ТАБЛИЦА 5.28

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ IIIB ПОДГРУППЫ

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Pd_3B_2	Гекс.	$a=0,648$, $c=0,342$, $c/a=0,529$
Pd_2Al	Ni_2Si	$a=0,7760$, $b=0,5404$
Pd_5Al_3	Rh_5Ge_3	$a=1,039$, $b=0,534$, $c=0,402$
PdAl (B)	CsCl	$a=0,3043$
PdAl (H)	Гекс.	$a=0,3951$, $c=0,5603$
PdAl	Монокл.	$a=0,968$, $b=1,514$, $c=0,524$, $\alpha, \beta=78,90°$
PdAl (H)	Гекс.	$a=1,5659$, $c=0,5251$
Pd_2Al_3	»	$a=0,421$, $c=0,509$
$PdAl_3$	Ромб.	$a=0,7071$, $b=0,7516$, $c=0,5077$
Pd_2Ga	Ni_2Si	$a=0,7798$, $b=0,5482$, $c=0,4056$
Pd_5Ga_3	Rh_5Ge_3	$a=1,049$, $b=0,541$
Pd_5Ga_2	$NiSi_2$	$a=1,8369$, $b=0,5485$, $c=0,4083$
PdGa	FeSi	$a=0,488$, $c=0,402$
$PdGa_5$	Тетр.	$a=0,6448$, $c=1,0003$
Pd_3In	»	$a=0,406$, $c=0,379$
Pd_2In	Ni_2Si	$a=0,822$, $b=0,560$, $c=0,421$
PdIn	CsCe	$a=0,325$
Pd_2In_3	Ni_2Al_3	$a=0,452$, $c=0,549$
$PdIn_3$	Деформированная γ-латунь	$a=0,942$
Pd_5In_3	Rh_5Ge_3	$a=1,100$, $b=0,559$, $c=0,423$
Pd_3Tl	$TiAl_3$ (H)	$a=0,4146$, $c=0,7497$
	$ZrAl_3$	$a=0,4146$, $c=1,5274$
Pd_2Tl	Ni_2In (B)	$a=0,453$, $c=0,566$
	Ni_2Si (H)	$a=0,8244$, $c=0,50726$
$Pd_{13}Tl_9$	$Pd_{13}Tl_9$	$a=0,895$, $c=0,562$
$PdTl_2$	$CuAl_2$	$a=0,6707$, $c=0,5743$

Примечание. В, Н — высоко- и низкотемпературная модификации соответственно.

в периодической системе и логику фазовых равновесий, авторы работы [401] предложили диаграмму состояния Pd—B (рис. 5.174, *б*).

Pd—Al, Pd—Ga, Pd—In, Pd—Tl [335]. Диаграммы состояния системы Pd—Al, Pd—Ga, Pd—In, Pd—Tl построены методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.175—5.178). Они представляют сложные системы с большим числом (от 4 до 8) химических соединений. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.28. Растворимость Pd в Al, Ga, In незначительна. Максимальная растворимость Al в Pd ~16—18% (ат.), Ga ~18% (ат.), In ~20—21% (ат.), Tl ~2% (ат.). Во всех системах отмечается заметная температурная зависимость растворимости элементов в Pd. Влияние легирующих добавок Al, Ga и In на твердость и удельное электросопротивление Pd в области твердых растворов приведено в табл. 5.29. Ход кривых типичен для твердых растворов.

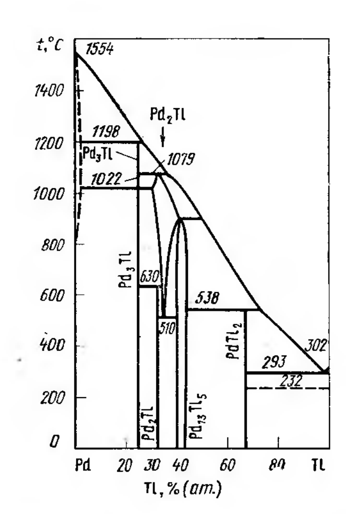


Рис. 5.178. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Tl

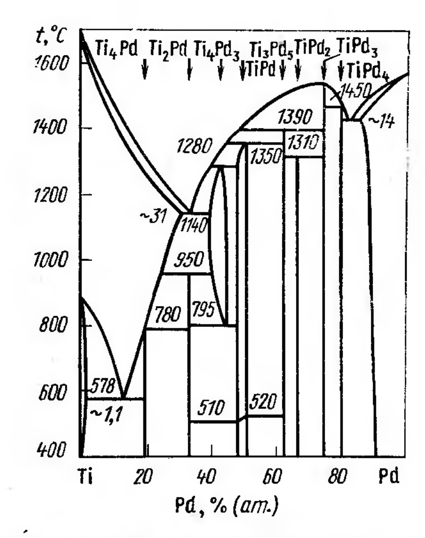


Рис. 5.179. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ti

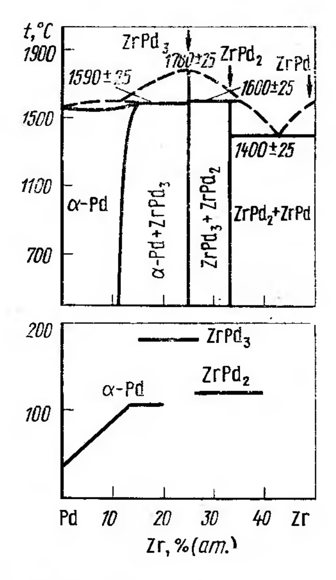


Рис. 5.180. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Zr

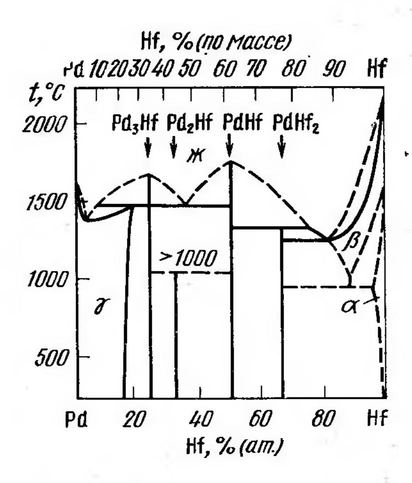


Рис. 5.181. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Hf

Представляют интерес широкие области твердых растворов со структурой CsCe на основе соединений эквиатомного состава в системах Pd—Al и Pd—In. Соединение PdAl по мере понижения температуры претерпевает полиморфное превращение (см. рис. 5.175, *б*). Со-

ТАБЛИЦА 5.29

ТВЕРДОСТЬ И УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С АЛЮМИНИЕМ, ГАЛЛИЕМ И ИНДИЕМ

Легирующий элемент	Содержание элемента		HV, МПа	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом · м, при t, °С		Т.к.с. $\alpha \cdot 10^{-3}$, град$^{-1}$
	% (ат.)	% (по массе)		25	100	
Al	2	0,52	720	16,0	19,0	2,6
	5	1,31	830	16,8	19,8	2,7
	10	2,73	1320	44,7	46,8	0,7
	15	4,27	2570	61,4	63,4	0,4
Ga	3,5	2	720	21,8	24,7	1,8
	9	5	800	23,9	26,7	1,5
	12	7	1200	38,4	40,5	0,7
	15	10	2290	51,4	52,9	0,4
	18	12	2770	68,0	70,4	0,4
In	1,87	2	680	19,4	21,7	1,6
	4,62	5	950	24,5	26,5	1,2
	9,4	10	1000	33,9	36,9	1,2
	14,2	15	1140	42,1	43,6	0,4

единение PdIn имеет широкую область гомогенности и стабильно в широком интервале температур [480—485]. Уникальной особенностью этого соединения, обладающего кристаллической структурой β-латуни, является его специфическая окраска, связанная с изменением порога поглощения при легировании Pd In [486, 487]. Некоторые свойства соединения PdIn в области гомогенности приведены в табл. 5.30.

Взаимодействие палладия с элементами IV группы

Pd—Ti [9, 351, 489]. Диаграмма состояния системы (рис. 5.179) приведена по данным работы [9]. Кристаллическая структура соединений

ТАБЛИЦА 5.30

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Pd—In

Содержание In		Фазовый состав	Цвет	HV, МПа	Т.к.л.р. $\alpha \cdot 10^{-6}$, град$^{-1}$ (500—700 °С)	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом · м, при 20 °С
% (по массе)	% (ат.)					
0	0	Pd	Серебристо-белый	400	20,7	9,6
26,4	25	Pd_3In	Серый	1600	13,5	15,9
35,0	33,3	Pd_2In	Светло-желтый	—	17,8	12,9
39,3	37,5	Pd_5In_3	Желтый	2600	16,6	19,0
42,0	40,8	PdIn	Золотой	2500	21,4	23,0
44,0	42,1	PdIn	»	2400	24,0	23,0
52,1	50,0	PdIn	Сиреневый	1750	18,1	13,0
55,0	53,1	PdIn	»	2500	20,6	21,6
60,0	57,1	PdIn + + Pd_2In_3	Серо-сиреневый	—	14,3	21,0

ТАБЛИЦА 5.31

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ IV—V ГРУПП

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
$TiPd_4$	Cu_3Au	$a=0{,}3985$
$TiPd_3$	$TiNi_3$	$a=0{,}548$, $c=0{,}8976$
$TiPd_2$	$MoSi_2$	$a=0{,}324$, $c=0{,}848$
	$TiPd_2$	$a=0{,}341$, $b=0{,}30$, $c=0{,}85$
Ti_3Pd_5	(Ti_3Pd_5)	$a=0{,}3263$, $b=0{,}3263$, $c=1{,}1436$
Ti_2Pd_3	Ti_2Pd_3	$a=0{,}4606$, $b=1{,}4329$, $c=0{,}4643$
TiPd	CsCl	$a=0{,}3180$
	AuCd	$a=0{,}456$, $b=0{,}281$, $c=0{,}489$
Ti_2Pd	Zr_2Cu	$a=0{,}309$, $c=1{,}0054$
Ti_4Pd	Cr_3Si	$a=0{,}5055$
$ZrPd_4$	Куб.	$a=0{,}39540$
$ZrPd_3$	$TiNi_3$	$a=0{,}5612$, $c=0{,}9234$
$ZrPd_2$	$MoSi_2$	$a=0{,}340$, $c=0{,}858$
Zr_2Pd	Тетр.	$a=0{,}328$, $c=0{,}332$
	Zr_2Cu	$a=0{,}466$, $c=0{,}364$
	$MoSi_2$	$a=0{,}3290$, $c=1{,}101$
$HfPd_3$	$TiNi_3$	$a=0{,}5595$, $c=0{,}9192$
$HfPd_2$	$MoSi_2$	$a=0{,}3410$, $c=0{,}8635$
Hf_2Pd	Zr_2Cu	$a=0{,}3251$, $c=1{,}105$
VPd_3	$TiAl_3$	$a=0{,}387$, $c=0{,}3867$
		$a=0{,}385$, $c=0{,}774$
VPd_2	Тетр.	$a=0{,}3882$, $c=0{,}3729$
	$MoPt_2$	$a=0{,}274$, $b=0{,}823$, $c=0{,}373$
VPd	Куб.	$a=0{,}383$
V_3Pd	Cr_3Si	$a=0{,}4816$
$NbPd_3$	$TiAl_3$	$a=0{,}387\div0{,}384$, $c=0{,}398$
$NbPd_2$	$MoPt_2$	$a=0{,}279$, $b=0{,}855$, $c=0{,}388$
Nb_3Pd_2	β-U, Nb—Ru	$a=0{,}989$, $c=0{,}511$
		$a=0{,}430$, $b=0{,}423$, $c=0{,}365$
$TaPd_3$	$TiAl_3$	$a=0{,}387$, $c=0{,}794$
$TaPd_2$	$MoPt_2$	$a=0{,}290$, $b=0{,}844$, $c=0{,}377$
TaPd	Тетр.	$a=0{,}328$, $c=0{,}600$
Ta_4Pd (σ-фаза)	β-U	$a=0{,}964$, $c=0{,}502$

приведена в табл. 5.31. Максимальная растворимость Ti в Pd ~14 % (ат.), Pd в β-Ti ~31 % (ат.), α-Ti ~1,1 % (ат.).

Исследованы магнитная восприимчивость, удельное электросопротивление твердых растворов на основе Pd. Добавки Ti снижают парамагнитную восприимчивость Pd.

Добавки Pd (до 2 %) к Ti или к титановым сплавам значительно повышают коррозионную стойкость их в ряде агрессивных сред и делают возможным их использование в качестве конструкционных материалов для химической промышленности.

Pd—Zr [9, 351]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов, измерения твердости и микротвердости фаз (рис. 5.180). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.31. Максимальная растворимость Zr

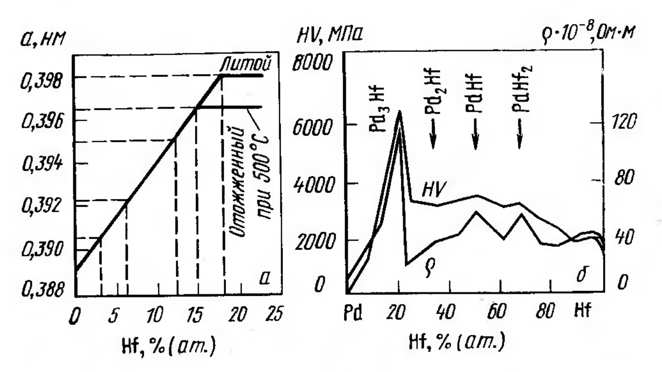


Рис. 5.182. Параметры решетки (*а*) и свойства (*б*) сплавов Pd—Hf

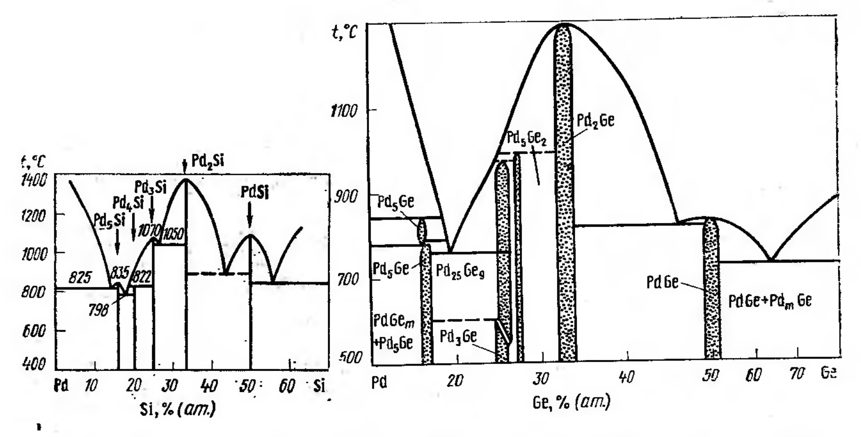


Рис. 5.183. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Si

Рис. 5.184. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ge

в Pd достигает 15 % (ат.) при температуре перитектики и ~12 % (ат.) при 700 °С. Максимальная растворимость Pd в β-Zr ~11,5 % (ат.), в α-Zr ~0,1 % (ат.).

Добавки до 0,1 % Pd к Zr существенно повышают коррозионную стойкость Zr в водяном паре и тяжелой воде, добавки до 5 % влияют на скорость окисления Zr на воздухе при температуре 700—800 °С.

Pd—Hf. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского фазовых анализов, измерения твердости, микротвердости фаз, удельного электросопротивления (рис. 5.181). Кристаллическая структура приведена в табл. 5.31. Отмечается большая растворимость Hf в Pd [~18 % (ат.) при температуре перитектики, 15 % (ат.) при 500 °С]. Кривые изменения свойств подтверждают положение фазовых областей в системе (рис. 5.182) [9].

Pd—Si [9]. Диаграмма состояния построена методами микроструктурного, термического и рентгеновского анализов (рис. 5.183). Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.32. Система характеризуется отсутствием взаимной растворимости компо-

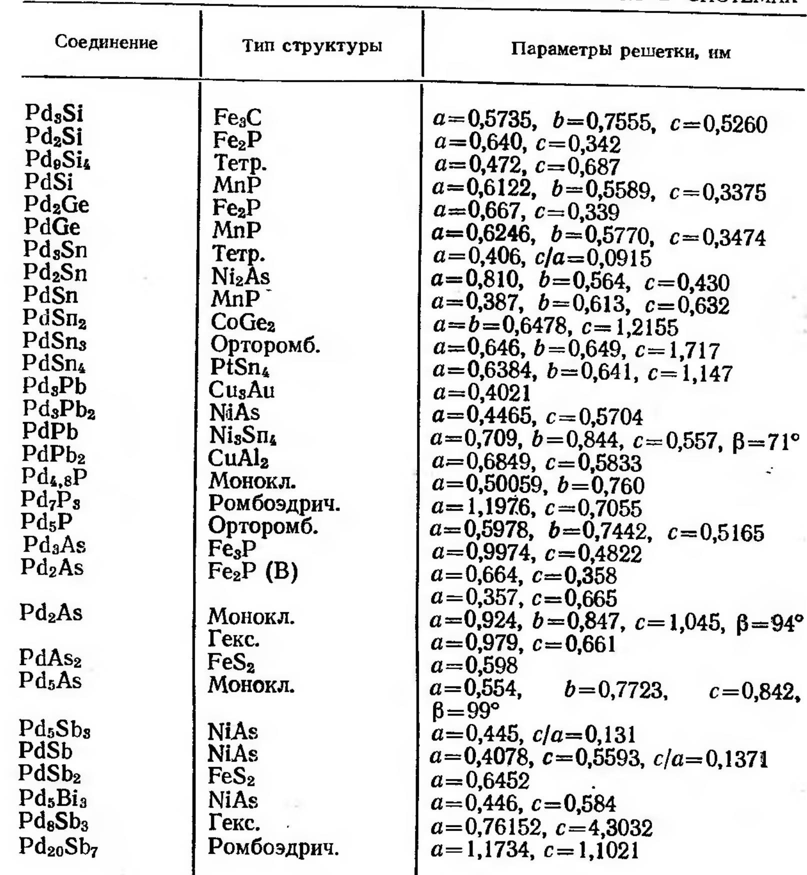


ТАБЛИЦА 5.32

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Pd_3Si	Fe_3C	$a=0{,}5735$, $b=0{,}7555$, $c=0{,}5260$
Pd_2Si	Fe_2P	$a=0{,}640$, $c=0{,}342$
Pd_9Si_4	Тетр.	$a=0{,}472$, $c=0{,}687$
PdSi	MnP	$a=0{,}6122$, $b=0{,}5589$, $c=0{,}3375$
Pd_2Ge	Fe_2P	$a=0{,}667$, $c=0{,}339$
PdGe	MnP	$a=0{,}6246$, $b=0{,}5770$, $c=0{,}3474$
Pd_3Sn	Тетр.	$a=0{,}406$, $c/a=0{,}0915$
Pd_2Sn	Ni_2As	$a=0{,}810$, $b=0{,}564$, $c=0{,}430$
PdSn	MnP	$a=0{,}387$, $b=0{,}613$, $c=0{,}632$
$PdSn_2$	$CoGe_2$	$a=b=0{,}6478$, $c=1{,}2155$
$PdSn_3$	Орторомб.	$a=0{,}646$, $b=0{,}649$, $c=1{,}717$
$PdSn_4$	$PtSn_4$	$a=0{,}6384$, $b=0{,}641$, $c=1{,}147$
Pd_3Pb	Cu_3Au	$a=0{,}4021$
Pd_3Pb_2	NiAs	$a=0{,}4465$, $c=0{,}5704$
PdPb	Ni_3Sn_4	$a=0{,}709$, $b=0{,}844$, $c=0{,}557$, $\beta=71°$
$PdPb_2$	$CuAl_2$	$a=0{,}6849$, $c=0{,}5833$
$Pd_{4,8}P$	Монокл.	$a=0{,}50059$, $b=0{,}760$
Pd_7P_3	Ромбоэдрич.	$a=1{,}1976$, $c=0{,}7055$
Pd_5P	Орторомб.	$a=0{,}5978$, $b=0{,}7442$, $c=0{,}5165$
Pd_3As	Fe_3P	$a=0{,}9974$, $c=0{,}4822$
Pd_2As	Fe_2P (B)	$a=0{,}664$, $c=0{,}358$
		$a=0{,}357$, $c=0{,}665$
Pd_2As	Монокл.	$a=0{,}924$, $b=0{,}847$, $c=1{,}045$, $\beta=94°$
	Гекс.	$a=0{,}979$, $c=0{,}661$
$PdAs_2$	FeS_2	$a=0{,}598$
Pd_5As	Монокл.	$a=0{,}554$, $b=0{,}7723$, $c=0{,}842$, $\beta=99°$
Pd_5Sb_3	NiAs	$a=0{,}445$, $c/a=0{,}131$
PdSb	NiAs	$a=0{,}4078$, $c=0{,}5593$, $c/a=0{,}1371$
$PdSb_2$	FeS_2	$a=0{,}6452$
Pd_5Bi_3	NiAs	$a=0{,}446$, $c=0{,}584$
Pd_8Sb_3	Гекс.	$a=0{,}76152$, $c=4{,}3032$
$Pd_{20}Sb_7$	Ромбоэдрич.	$a=1{,}1734$, $c=1{,}1021$

нентов в твердом состоянии и представляет чрезвычайный интерес в качестве базовой для получения аморфных сплавов быстрой закалкой [9].

Pd—Ge [9]. Диаграмма состояния (рис. 5.184) построена методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. В системе отмечается отсутствие взаимной растворимости компонентов. Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.32.

Pd—Sn [9] и *Pd—Pb* [9, 335, 494]. Диаграммы состояния систем (рис. 5.185 и 5.186) построены методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного фазового анализов. Отмечается большая [12—14 % (ат.)] растворимость Sn и Pb в Pd.

В работе [495] уточнена часть диаграммы, богатая Pb [до 24 % (ат.) Pd]. Pd практически нерастворим в Pb. Эвтектические превращения ($Pb+Pb_2Pd$) и ($Pb_2Pd+PbPd$) при 260±1 °С, 4,5 % (ат.) Pd и 448 °С, ~25 % (ат.) Pd соответственно.

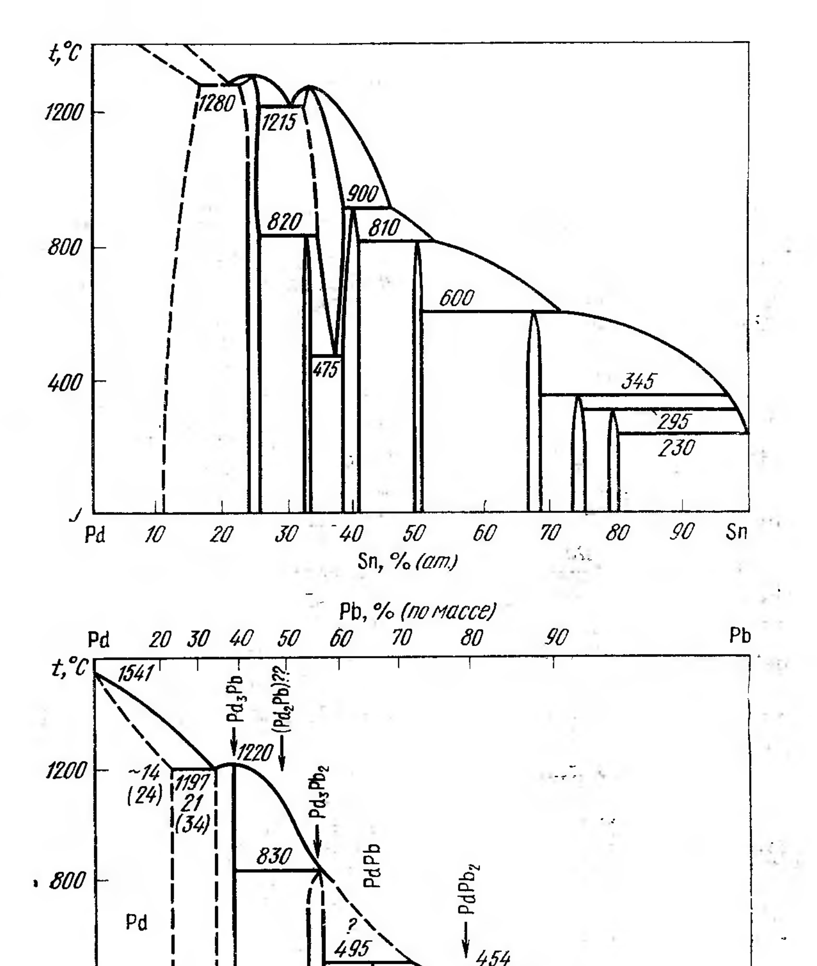


Рис. 5.185. Диаграмма состояния сплавов систем Pd—Sn и Pd—Pb

Взаимодействие палладия с элементами V группы

Pd—V [9, 351]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Отмечается большая взаимная растворимость компонентов друг в друге. Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.31.

Pd—Nb [9, 351, 496]. Диаграмма состояния системы построена методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов (рис. 5.187, *а*). Наблюдается большая взаимная растворимость компонентов друг в друге: в Pd растворяется 31 % (ат.) Nb при 1610 °C, в Nb 36 % (ат.) Pd при 1520 °C. Подтверждено существование промежуточных фаз состава $NbPd_2$, $NbPd_3$ (две модификации) и NbPd. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.31.

По данным работы [496], диаграмма состояния Pd—Nb имеет более сложный характер (рис. 5.187, *б*). Авторы подтвердили образование трех промежуточных фаз и большой взаимной растворимости компонентов друг в друге: ~20 % (ат.) Pd растворяется в Nb при 800 °C, 36 % (ат.) — при 1520 °C; в Nb растворяется ~31 % (ат.) Pd при 1610 °C и ~18 % (ат.) при температурах ниже 1500 °C. Главным результатом этой работы можно считать идентификацию промежуточных фаз, богатых Pd. Авторами отрицается существование σ-фазы в этой системе, но ранее она была обнаружена рядом исследователей и вопрос о ее существовании не следует считать решенным.

Pd—Ta [9, 351, 497]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.188). В системе наблюдаются четыре промежуточные фазы. Однако нет единого мнения о механизме образования промежуточных фаз. По данным работы [9], ход кривых свойств подтверждает положение фазовых областей в системе (рис. 5.189). Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.31.

Pd—P [9, 351, 498]. Диаграмма состояния приведена на рис. 190, *а*. В системе обнаружено большое число промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.32. Рентгеновским методом учтена часть диаграммы состояния, прилегающая к соединению Pd_7P_3 (см. рис. 5.190, *б*) [498].

Pd—As [9, 351]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов (рис. 5.191). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.32. Соединения Pd_2As и Pd_5As_2 сверхпроводящи, температура перехода 1,7 и ~0,40 K соответственно.

Pd—Sb [9, 351, 499—501]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов (рис. 5.192, *а*). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.32. Уточненная часть диаграммы состояния, полученная рентгеновским методом, представлена на рис. 5.192, *б*. По данным рентгенографического анализа, растворимость Sb в Pd составляет ~14 % (ат.) при 800—1000 °C.

Pd—Bi [9, 351]. Диаграмма состояния (рис. 5.193) построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Отмечается широкая растворимость Bi в Pd. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.32. Соединения, образующиеся в системе, не растворяются в азотной кислоте и не поглощают водород. Соединения системы Pd—Bi обладают сверхпроводимостью. Наиболее высокая температура перехода 4,25 K для β-$PdBi_2$.

Взаимодействие палладия с элементами VI группы

Pd—Cr [9, 351]. Диаграмма состояния (рис. 5.194) построена методами термического, рентгеноструктурного, микроструктурного анализов. Отмечается большая взаимная растворимость компонентов. В системе обнаружена одна промежуточная фаза PdCr, образующаяся в твердом состоянии по перитектоидной реакции при 570 °C. Она обладает тетрагональной гранецентрированной кристаллической структурой с параметрами a=0,3871 нм, c/a=0,980.

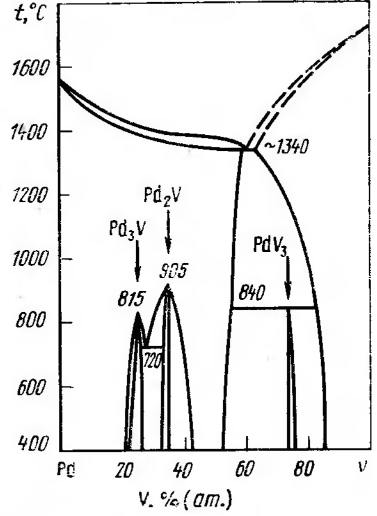


Рис. 5.186. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—V

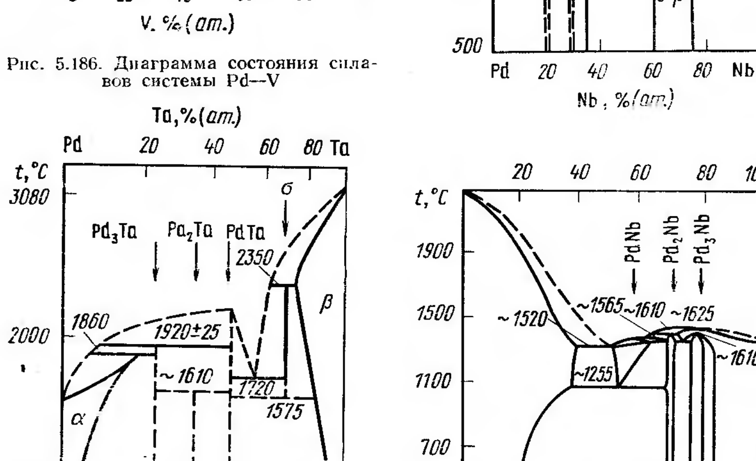
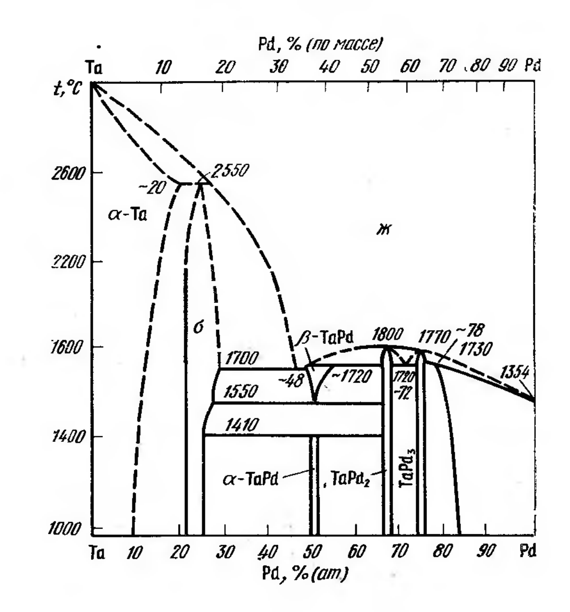


Рис. 5.188. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ta

Рис. 5.187. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Nb по данным [351] (*а*) и [496] (*б*)

Pd—Mo [9, 351]. Диаграмма состояния системы (рис. 5.195) построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов. Диаграмма состояния системы является диаграммой перитектического типа с двумя ограниченными твердыми растворами и одним металлическим соединением, ε-фазой, обладающей г. п. у. структурой с параметрами $a=0{,}2671$, $c=0{,}4476$ нм, $c/a=1{,}62$.

Pd—W [9, 351]. Диаграмма состояния системы перитектического типа без промежуточных фаз (рис. 5.196). Сплавы, содержащие до



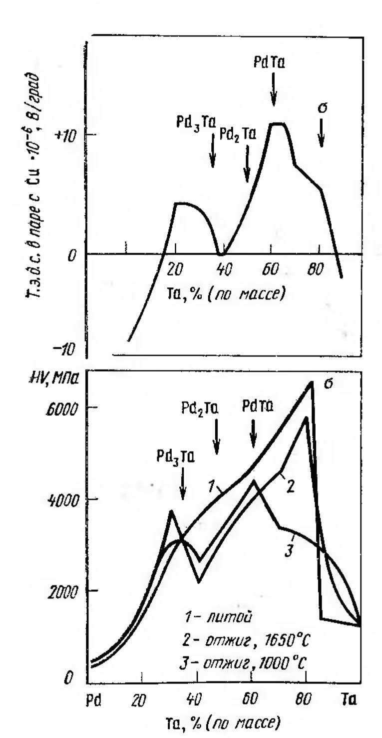
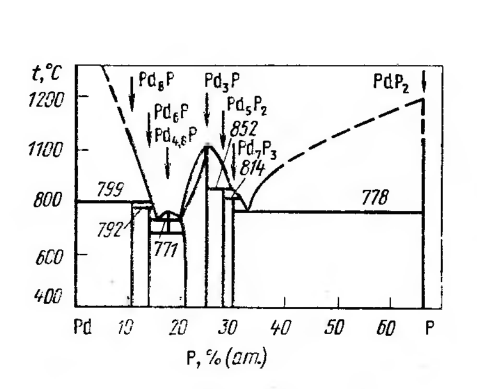


Рис. 5.189. Диаграмма состояния системы Pd—Ta и свойства сплавов этой системы



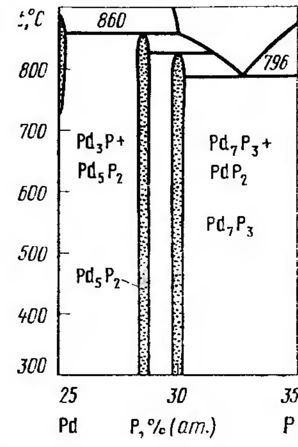


Рис. 5.190. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—P

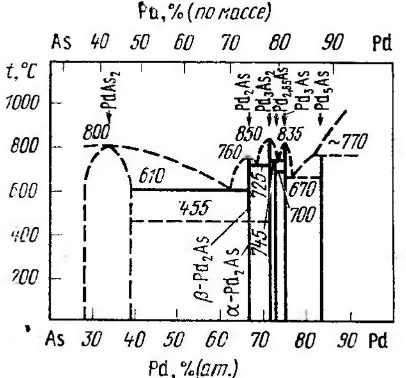
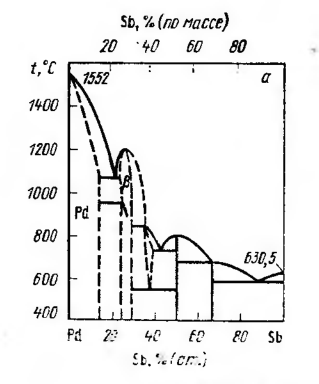


Рис. 5.191. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—As



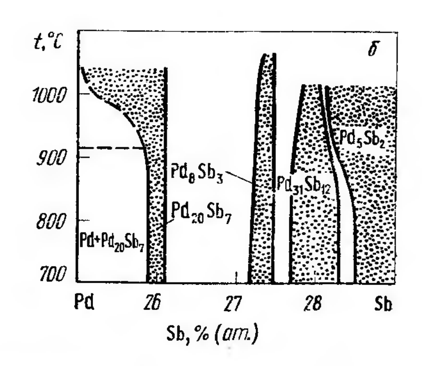
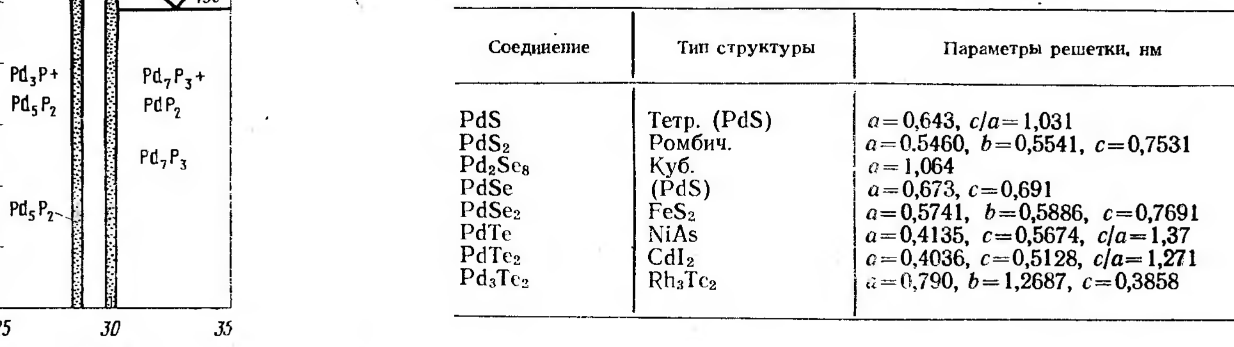


Рис. 5.192. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Sb


ТАБЛИЦА 5.33

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С СЕРОЙ, СЕЛЕНОМ И ТЕЛЛУРОМ



Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
PdS	Тетр. (PdS)	$a=0,643$, $c/a=1,031$
PdS_2	Ромбич.	$a=0,5460$, $b=0,5541$, $c=0,7531$
Pd_2Se_8	Куб.	$a=1,064$
PdSe	(PdS)	$a=0,673$, $c=0,691$
$PdSe_2$	FeS_2	$a=0,5741$, $b=0,5886$, $c=0,7691$
PdTe	NiAs	$a=0,4135$, $c=0,5674$, $c/a=1,37$
$PdTe_2$	CdI_2	$a=0,4036$, $c=0,5128$, $c/a=1,271$
Pd_3Te_2	Rh_3Te_2	$a=0,790$, $b=1,2687$, $c=0,3858$

15 % (ат.) W — однофазные твердые растворы на основе Pd. Изменение удельного электросопротивления в зависимости от состава подтверждает положение фазовых областей в системе.

Pd—S [9, 351]. По данным термического, рентгенографического и тензометрического анализов, в системе Pd—S наблюдаются три стабильных сульфида (рис. 5.197). Кристаллическая структура приведена в табл. 5.33.

Pd—Se [9, 351]. Диаграмма состояния не построена. Кристаллическая структура известных промежуточных фаз приведена в табл. 5.33.

Pd—Te [9, 351, 501, 502]. Диаграмма состояния системы (рис. 5.198) построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, измерения микротвердости и электропроводности. В системе обнаружено шесть промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.33. Растворимость Te в Pd ~10 % (ат.).

Взаимодействие палладия с элементами VII группы

Pd—Mn [9, 351]. Диаграмма состояния (рис. 5.199) построена Раубом и Малером методами термического, низко- и высокотемпературного рентгеноструктурного и микроструктурного анализов. Максимальная растворимость в Pd 30 % (ат.) Mn. Pd малорастворим в α- и β-Mn, в γ-Mn растворяется до 20 % Pd. В более поздних работах отмечается образование упорядоченной структуры типа $AuCu_3$ в интервале концентраций 8—25 % (ат.). При содержании более 25 % (ат.) Mn стабильна сверхструктура MnPd с антифазными доменами, размер которых в одном направлении равен двум периодам элементарной ячейки и не зависит от состава. С увеличением концентрации Mn в сплавах возникают тетрагональные искажения решетки, степень которых достигает $c/a=0,92$ при 32 % (ат.) Mn [9]. При дальнейшем увеличении содержания Mn возникает сверхструктура типа CuAu.

Методами высокотемпературного, микроструктурного, рентгенографического и дилатометрического анализов и измерения твердости было установлено, что в эквиатомной области концентраций в системе Mn—Pd, кроме превращений CsCl→CuAu, существует еще один фазовый переход, связанный с образованием сверхструктуры неизвестного вида. Кристаллическая структура промежуточных фаз типа CuAu: $a=0,3913$, $c=0,387$ нм, $c/a=0,99$.

Pd—Tc, Re [9, 351]. Диаграммы состояния систем (рис. 5.200) представляют собой простые диаграммы перитектического типа без

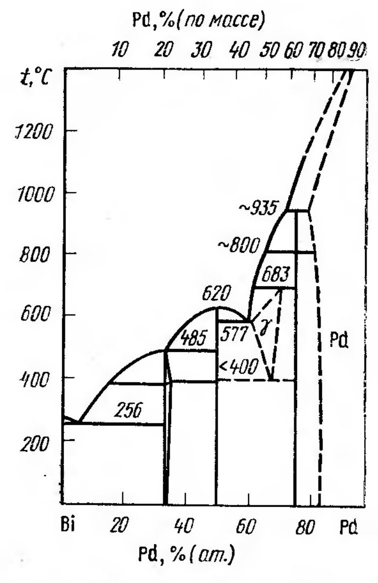


Рис. 5.193. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Bi

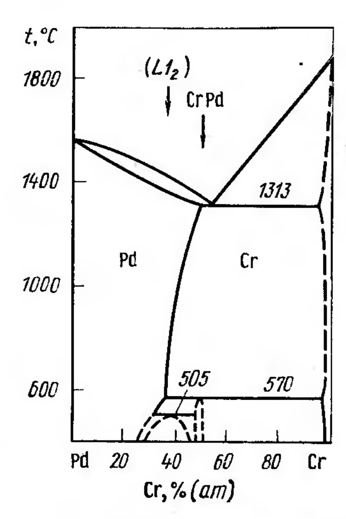


Рис. 5.194. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Cr

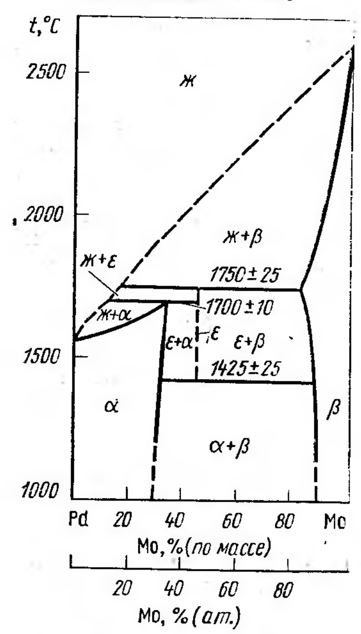


Рис. 5.195. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Mo

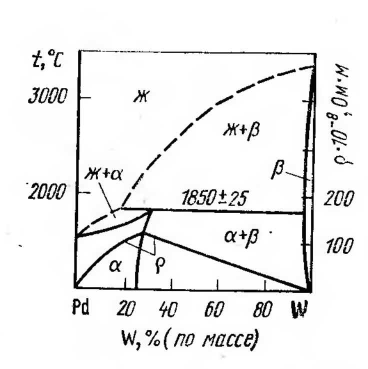


Рис. 5.196. Диаграмма состояния и удельное электросопротивление сплавов системы Pd—W

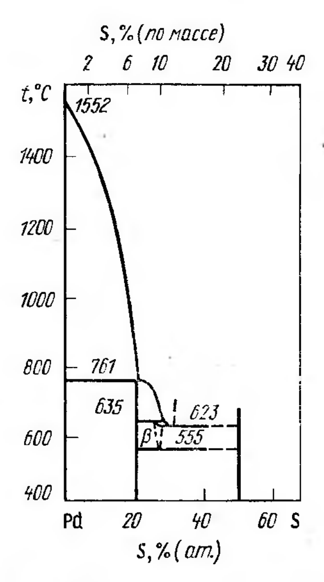


Рис. 5.197. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—S

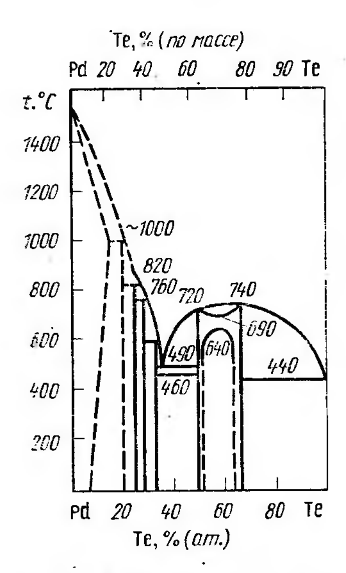


Рис. 5.198. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Te

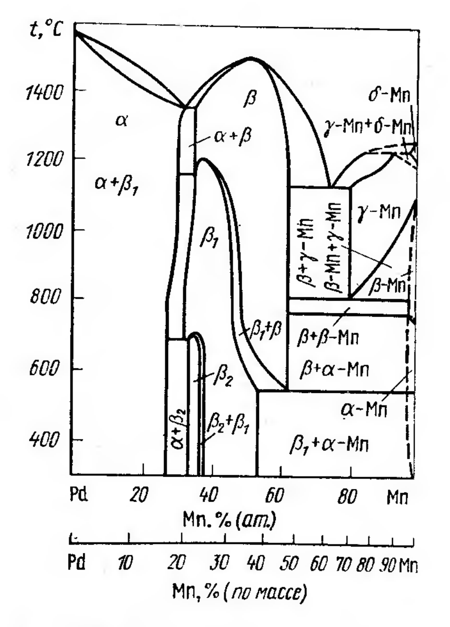


Рис. 5.199. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Mn

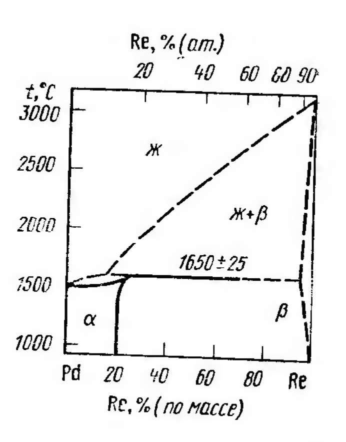


Рис. 5.200. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Re

ТАБЛИЦА 5.34

ПЕРИОДЫ РЕШЕТКИ α-ФАЗ ПРИ ЗАКАЛКЕ С РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУР В СИСТЕМЕ Pd—Co

Фаза	$t_{зак}$, °C	a, нм	c, нм	c/a
α′	700	3,820	—	—
	800	3,820	—	—
α″ в области (α′ + α″)	700	4,048	3,928	0,970
	800	4,071	3,952	—
α″ в области (α″+Co)	700	4,106	3,88	0,947
	800	4,118	3,912	0,949
	Медленное охлаждение	4,68	3,621	0,890

промежуточных фаз. Максимальная растворимость Re в Pd 11 % (ат.). Добавка Re к Pd сопровождается некоторым измельчением зерна. Легирование рением сопровождается повышением твердости и удельного электросопротивления, уменьшением параметров решетки Pd.

Взаимодействие палладия с элементами VIII группы

Pd—Fe [9, 351, 503—505]. Диаграмма состояния Pd—Fe построена методами термического и микроструктурного анализов, измерения твердости и температурного коэффициента электросопротивления. Сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов аустенитного класса. Температура плавления сплавов изменяется в зависимости от состава [минимум при 1304 °C и 48 % (ат.) Pd]. При понижении температуры γ-твердый раствор претерпевает превращения, связанные с полиморфным превращением железа и образованием химических соединений PdFe и Pd_3Fe (рис. 5.201).

Pd—Co [9, 351]. Система изучена методами термического, микроструктурного, рентгеновского анализов, электронной микроскопии. Сплавы этой системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.202). При более низких температурах установлено образование двух упорядоченных фаз: $CoPd_3$ (α′) со структурой типа Cu_3Au и CoPd (α″) со структурой типа CuAu. Периоды решетки промежуточных фаз приведены в табл. 5.34.

Pd—Ni [9, 351]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости, магнитных и электрических свойств. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.203). При понижении температуры предполагается образование упорядоченных областей Ni_3Pd и $NiPd_3$.

Диаграммы состояния Pd с Ru, Os и Ir рассмотрены ранее.

Pd—Pt [9, 351]. Диаграмма состояния представляет собой непрерывный ряд твердых растворов (рис. 5.204). Свойства сплавов приведены в табл. 5.35.

Взаимодействие палладия с актиноидами

Pd—Th [9, 351, 506, 507]. Диаграмма состояния построена методами дифференциально-термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов. Установлено, что при легировании Pd торием [506,

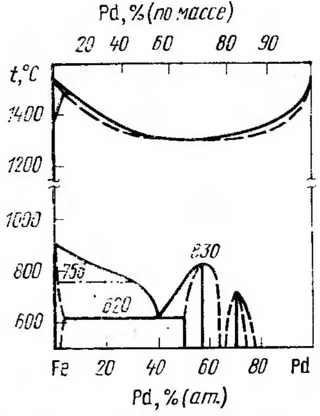


Рис. 5.201. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Fe

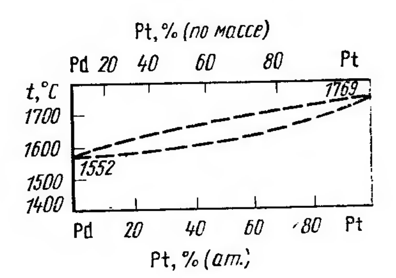


Рис. 5.204. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Pt

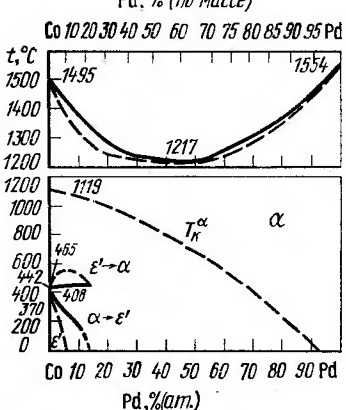


Рис. 5.202. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Co

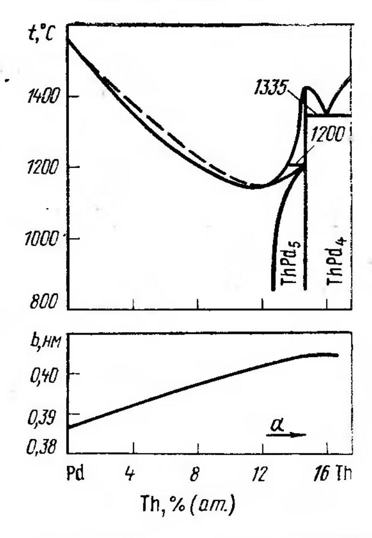


Рис. 5.205. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Th и параметры решетки сплавов на основе Pd

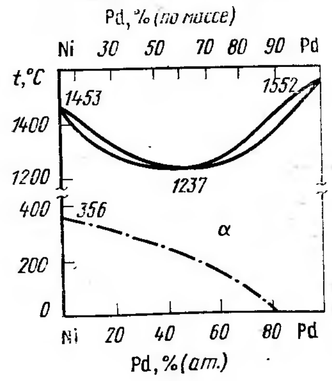


Рис. 5.203. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Ni

ТАБЛИЦА 5.35

СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЙ — ПЛАТИНА

Pd		HB, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ρ · 10^{-8} Ом · м, при t, °C		Т.к.с. α_{25-100} × 10^{-3}
% (по массе)	% (ат.)				25	100	
10	5,73	335	190,6	26,6	17,19	19,25	22,62
20	12,02	433	217,4	30	20,82	23,33	16,75
30	18,98	495	248,3	29,2	25,04	27,38	12,86
40	26,71	515	271,6	32,5	27,81	30,01	10,83
50	35,34	455	274,2	30,0	25,73	28,33	13,94
60	45,05	445	286,5	30,3	28,82	30,92	10,04
70	56,05	435	282,6	36,0	27,60	29,68	10,31
80	68,62	390	273,3	36,7	24,55	26,82	12,72
90	83,11	363	237,4	36,1	19,51	22,05	18,15

507] резко снижается его температура плавления, образуя минимум на кривой солидус при 13,6 % (ат.) Th и 1145 °С (рис. 5.205). Растворимость Th в Pd составляет 16,2 % (ат.) при 1200 °С. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.36.

Pd—Np [508]. Данных о взаимодействии Pd с Np нет. Исследовано электрическое сопротивление сплавов Pd, содержащих до 13 % (ат.) Np. При содержании менее 7,5 % (ат.) Np на кривых температурной зависимости электросопротивления наблюдается минимум.

Pd—U [9, 351, 509, 510]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов (рис. 5.206). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.36.

Pd—Pu [9, 351, 511—513]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного

ТАБЛИЦА 5.36

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЯ С АКТИНОИДАМИ

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Th_3Pd_5	(Th_3Pt_5)	a=0,7149, c=0,3899
$ThPd_4$	Cu_3Au	a=0,4100
$ThPd_3$	$TiNi_3$	a=0,5856, c=0,9826
ThPd	FeB	a=0,7249, b=0,4571, c=0,5856
Th_2Pd	Тетр. ($CuAl_2$)	a=0,7308, c=0,5960
UPd_4	Cu_3Au	a=0,4068 ÷ 0,4061
UPd_3	$TiNi_3$	a=0,5769, c=0,9640
$PuPd_3$	Cu_3Au	a=0,4077 ÷ 0,4119
PuPd	FeB	a=0,7036, b=0,4550, c=0,5663
Pu_3Pd_4	Ромбоэдр.	a=0,7916, α=114,2° (в гекс. симметрии a=1,3304, c=0,5783)

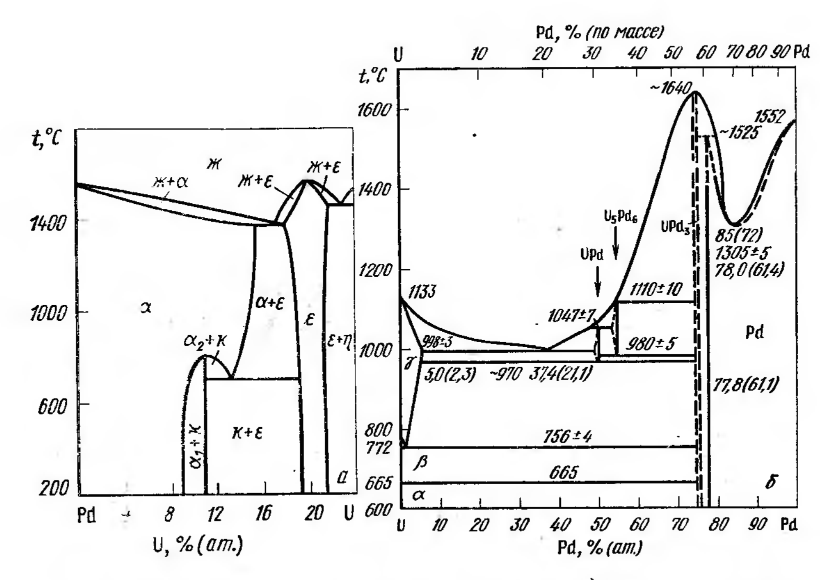


Рис. 5.206. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—U по данным [509] (*а*) и [351] (*б*)

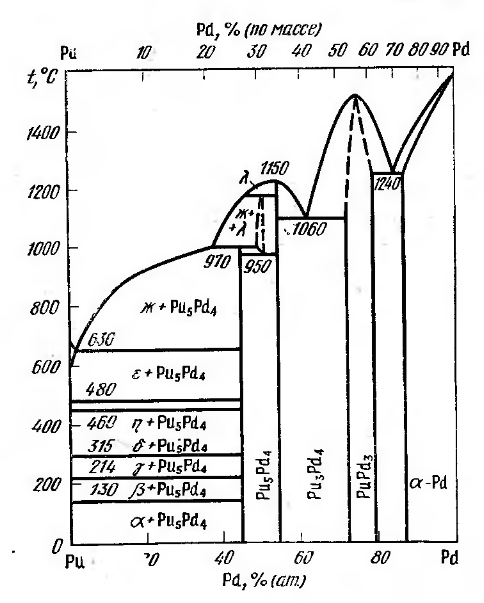


Рис. 5.207. Диаграмма состояния сплавов системы Pd—Pu

анализов (рис. 5.207). Кристаллические структуры промежуточных фаз приведены в табл. 5.36.

5.8. Двойные диаграммы состояния платины

Взаимодействие платины с элементами I группы

Взаимодействие платины с щелочными металлами ограничено. Известно об образовании отдельных фаз в системах Pt с Li и Na [9, 441], кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

Взаимодействие Pt с Au и Ag рассмотрено ранее.

Pt—Cu. Сплавы системы исследовались неоднократно. По данным большинства авторов, сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5.208). При понижении температуры наблюдается образование упорядоченных фаз — соединений Н. С. Курнакова. Уточненные границы упорядочения в области PtCu приведены на рис. 5.208 [514]. Наибольшее число исследователей считают доказанным существование упорядоченных фаз при составах, соответствующих PtCu и $PtCu_3$. Однако в работах А. А. Рудницкого [320] и Пресиякова [515, 516] сообщалось об областях упорядочения при составах, соответствующих $PtCu_5$, $PtCu_4$, $PtCu_7$.

Взаимодействие платины с элементами II группы

Взаимодействие Pt с щелочноземельными металлами недостаточно изучено. Известно о существовании отдельных промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

Pt—Mg [9]. Диаграмма состояния еще не построена. Отмечается большая растворимость Mg в Pt [более 14 % (ат.)]. На рис. 5.209 схематически показано положение фазовых областей в системе. Предполагается, что в результате упорядочения образуется соединение Pt_7Mg.

Pt—Ba. Диаграмма состояния системы до 40 % (ат.) Ba построена методами измерения температуры плавления, микроструктурного и рентгеноструктурного фазового анализов, измерения твердости и микротвердости фаз [9]. В исследованном интервале температур и концентраций в системе обнаружены два соединения Pt_5Ba и Pt_2Ba (рис. 5.210). Растворимость Ba в Pt <0,05 % (ат.).

Pt—Zn, Cd [404]. Ориентировочные диаграммы состояния систем Pt—Zn и Pt—Cd приведены на рис. 5.211 и 5.212. Системы характеризуются образованием большого числа

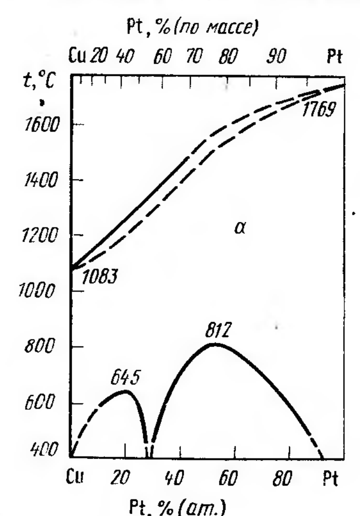


Рис. 5.208. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Cu

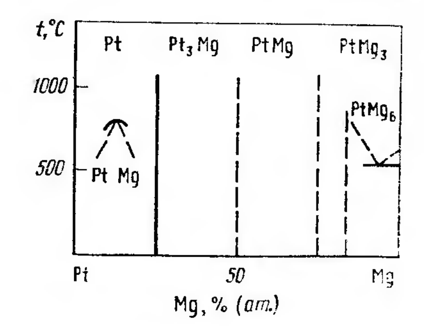


Рис. 5.209. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Mg

ТАБЛИЦА 5.37

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ ПЛАТИНЫ С ЭЛЕМЕНТАМИ А ПОДГРУППЫ

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
$LiPt_7$	Куб.	$a=0,7758$
$LiPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,760$
LiPt	CsCl	$a=0,2986$
Li_2Pt	Гекс.	$a=0,4200$, $c=0,2655$, $c/a=0,0632$
$NaPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,748$
$Be_{21}Pt$	γ-латунь	—
Be_5Pt	$MgCu_5$	$a=0,6004$
$Be_{12}Pt$	$ThMn_{12}$	$a=0,7237$, $c=0,4252$
$Be_{15}Pt$	Гекс.	$a=2,213$, $c=2,712$
$MgPt_7$	Куб. сверхстр.	$a=0,7824$ при 14 % (ат.) Mg
$MgPt_5$	Тетр.	$a=0,388$, $c=0,372$, $c/a=0,0961$
$MgPt_3$	Куб.	$a=0,3906$ при 28,4 % (ат.) Mg
MgPt	FeSi	$a=0,4863$
Mg_3Pt	Na_3As	$a=0,4577$, $c=0,8322$
Mg_6Pt	Г. ц. к.	$a=2,011$
$CaPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,7629$
$SrPt_5$	$CaCu_5$	$a=0,5397$, $c=0,4364$
$SrPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,7742$; $a=0,7777$
$BaPt_5$	$CaCu_5$	$a=0,5505$, $c=0,4342$, $c/a=0,1617$
$BaPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,7920$
$ScPt_3$	Cu_3Au	$a=0,3954$
ScPt	CsCl	$a=0,3270$
YPt_5	$SmPt_5$	$a=0,5240$, $b=0,9123$, $c=2,653$
YPt_3	Cu_3Au	$a=0,40761$
YPt_2	$MgCu_2$	$a=0,75936$
YPt	FeB	$a=0,7010$, $b=0,4471$, $c=0,5552$
$LaPt_5$	$CaCu_5$	$a=0,5385$, $c=0,4376$
$LaPt_3$	Cu_3Au	$a=0,40745$
$LaPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,7774$
LaPt	CrB	$a=0,3974$, $b=1,1037$, $c=0,4558$
$CePt_5$	$CaCu_5$	$a=0,5365$, $c=0,4381$
$CePt_3$	$AuCu_3$	$a=0,4162$
$CePt_2$	$MgCu_2$	$a=0,77329$
CePt	CrB	$a=0,3921$, $b=1,0920$, $c=0,4524$
$PrPt_5$	$CaCu_5$	$a=0,5348$, $c=0,4385$
$PrPt_3$	$AuCu_3$	$a=0,40650$
$PrPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,76470$
PrPt	FeB	$a=0,7294$, $b=0,4560$, $c=0,5698$
$PtNd_5$	$CaCu_5$	$a=0,5344$, $c=0,4393$
$PtNd_3$	Cu_3Au	$a=0,40590$
Pt_2Nd	$MgCu_2$	$a=0,76258$
PtNd	FeB	$a=0,7256$, $b=0,4551$, $c=0,5675$
$SmPt_5$	$SmPt_5$	$a=0,5305$, $b=0,9110$, $c=2,642$
$SmPt_3$	Cu_3Au	$a=0,40633$
$SmPt_2$	$MgCu_2$	$a=0,7662$
SmPt	FeB	$a=0,7152$, $b=0,4525$, $c=0,5626$

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
$EuPt_5$	$SmPt_5$	a=0,5305, b=0,9100, c=2,636
$EuPt_2$	$MgCu_2$	a=0,77050
$GdPt_5$	$SmPt_5$	a=0,5289, b=0,9071, c=2,643
$GdPt_2$	$MgCu_2$	a=0,76349; a=0,7577
$GdPt$	FeB	a=0,7088, b=0,4502, c=0,5590
$TbPt_5$	$SmPt_5$	a=0,5248; b=0,9092, c=2,644
$TbPt_3$	Cu_3Au	a=0,40839
$TbPt_2$	$MgCu_2$	a=0,75388
$TbPt$	FeB	a=0,7018, b=0,4494, c=0,5561
$DyPt_5$	$SmPt_5$	a=0,5237, b=0,9098, c=2,647; a=0,4072
$DyPt_3$	Cu_3Au	a=0,40723
$DyPt_2$	$MgCu_2$	a=0,75966; a=0,5466, b=0,4453, c=0,7118
$DyPt$	FeB	a=0,6983, b=0,4478, c=0,5544
$HoPt_5$	$SmPt_5$	a=0,5231, b=0,9091, c=2,649
$HoPt_3$	Cu_3Au	a=0,4064
$HoPt_2$	$CuMg_2$	a=0,7586
$HoPt$	FeB	a=0,6951, b=0,4470, c=0,5532
$ErPt_5$	$SmPt_5$	a=0,5229, b=0,9085, c=2,651
$ErPt_3$	Cu_3Au	a=0,4053
$ErPt_2$	$MgCu_2$	a=0,7575
$ErPt$	FeB	a=0,6904, b=0,4454, c=0,5512
$TmPt_5$	$SmPt_5$	a=0,5213, b=0,9071, c=2,649; a=0,4044
$TmPt_3$	Cu_3Au	a=0,40423
$TmPt_2$	$MgCu_2$	a=0,7556
$TmPt$	FeB	a=0,6855, b=0,4446, c=0,5496; a=0,4032
$YbPt_3$	Cu_3Au	a=0,40455
$YbPt_2$	$MgCu_2$	a=0,7381
$LuPt_3$	Cu_3Au	a=0,4030
$LuPt$	FeB	a=0,6810, b=0,4417, c=0,5479
$TiPt_8$	$TiPt_8$	a=0,8312, c=0,3897
$TiPt_3$	Cu_3Au	a=0,3916
$TiPt_3$	$TiNi_3$	a=0,552, c=0,902
Ti_3Pt_5	Ti_3Pt_5	a=1,0953, b=0,5441, c=0,8169
$TiPt$ (B)	$CsCl$	a=0,3192
$TiPt$ (H)	$AuCd$	a=0,4592, b=0,2761, c=0,4838
Ti_3Pt	Cr_3Si	a=0,5033
$ZrPt_3$	Ti_3Ni	a=0,5645, c=0,9235, c/a=0,1635
$ZrPt$	$CsCl$	a=0,331
$ZrPt$	CrB	a=0,3409, b=1,0315, c=0,4277
Zr_5Pt_3	Mn_5Si_3	a=0,8201, c=0,5405
$HfPt_3$	$TiNi_3$	a=0,5646, c=0,9228, c/a=0,103
Hf_2Pt_3	$MoSi_2$	a=0,343, c=0,873, c/a=0,254
$HfPt$	$CsCl$	a=0,323
$HfPt$	CrB	a=0,3435, b=1,0269, c=0,4288
Hf_2Pt	Ti_2Ni	a=1,235

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
VPt_3 (B)	Cu_3Au	a=0,387
VPt_3 (H)	$TiAl_3$	a=0,3860÷0,3847, c=0,7819÷0,8796
VPt_2	$MoPt_2$	a=0,2724, b=0,8302, c=0,3786
VPt (B)	$CuAu$	a=0,381, c=0,388
VPt (H)	$AuCd$	a=0,442, b=0,269, c=0,476; a=0,4821÷0,4813
V_3Pt	Cr_3Si	a=0,4808
$NbPt_3$ (B)	—	a=0,5537, b=0,4870, c=0,2733, α=90°32′
$NbPt_3$ (H)	$TiCu_3$	a=0,457, b=0,554, c=0,448
$NbPt_3$ (H)	$TiCu_3$	a=0,5534, b=0,4873, c=0,4564
$NbPt_2$	$MoPt_2$	a=0,279, b=0,844, c=0,395
$NbPt$ (H)	$AuCd$	a=0,462, b=0,278, c=0,498
Nb_2Pt	β-U	a=0,989, c=0,511
Nb_5Pt_2	σ-фаза	a=0,991, c=0,512
Nb_3Pt	β-W	a=0,5147÷0,5166
$TaPt_4$	$TiAl_3$	a=0,858, c=1,060; a=0,391, c=0,794
α-$TaPt_3$	$TiCu_3$	a=0,5538, b=0,4874, c=0,4560
β-$TaPt_3$	Монокл.	a=0,5537, b=0,4869, c=2,733, α=90°32,4′
$TaPt_2$	—	a=0,8403, b=0,4785, c=0,4744
$TaPt_2$ (H)	~VAu_2	a=0,473, b=0,478, c=0,837
Ta_2Pt (σ-фаза)	β-U	a=0,995, c=0,516
Cr_3Pt_2	Cr_3Si	a=0,4684÷0,4708
$MoPt_2$	$MoPt_2$	a=0,2758, b=0,827, c=0,394; a=0,2748, b=0,8238, c=0,3915
$MoPt$	$MgCd$	a=0,5448, b=0,4903, c=0,4480
$MoPt$	Ni_3Sn	a=0,559, c=0,451
$MoPt$	$AuCd$	a=0,447, b=0,274, c=0,489
ε-фаза	Mg	a=0,2808÷0,2789, c=0,4500÷0,4486, c/a=0,160—0,161
ε′-фаза	Mg_3Cd	a=0,5615, c=0,4489, c/a=0,080
β-фаза	Cr_3Si	a=0,498
Pt—35 % W (γ)	Тетр.	a=0,3895, c=0,3943, c/a=1,012
Pt—(45—50) % W(ε)	Гекс.	a=0,279, c=0,450, c/a=1,61
WPt_2	$MoPt_2$	a=0,2762, b=0,8251, c=0,3907
Th_3Pt_5	Th_3Pd_5	a=0,7162, c=0,3908
$ThPt$	CrB	a=0,3900, b=1,109, c=0,4454
Th_3Pt_7	Th_3Ir_7	a=1,0126, c=0,6346
$PuPt_5$	$AuBe_5$	—
$PuPt_3$	Cu_3Au	a=0,4107
$PuPt_2$	$MgCu_2$	a=0,7631—0,7653
$PuPt$	CrB	a=0,3816, b=1,0694, c=0,428
UPt_3	Mg_3Cd	a=0,5764, c=0,4899
UPt_2	—	a=0,560, b=0,968, c=0,412
~$MnPt_3$	Cu_3Au	a=0,3891
$MnPt$ (B)	$CsCl$	—

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, нм
MnPt (H)	AuCu	$a=0{,}2831$, $c=0{,}3664$, $c/a=0{,}1299$
$CoPt_3$	$AuCu_3$	$a=0{,}3831$
CoPt	AuCu	$a=0{,}3793$, $c=0{,}3675$, $c/a==0{,}0969$
NiPt	AuCu	$a=0{,}3823$, $c=0{,}3589$, $c/a==0{,}0939$

Примечание. В — высокотемпературная модификация, Н — низкотемпературная модификация.

ТАБЛИЦА 5.38

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ПЛАТИНЫ С В-ЭЛЕМЕНТАМИ

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Pt_3Zn	Cu_3Au	$a=0{,}3893$
v-фаза [~30—50 % (ат.) Zn]	CuAu	$a=0{,}4037$, $c=0{,}3473$, $c/a=0{,}0860$ при 47,2 % (ат.) Zn
$PtZn_2$ (1,7)	AlB_2	$a=0{,}411$, $c=0{,}2744$, $c/a=0{,}0668$ при 64,7 % (ат.) Zn
Pt_5Zn_{21}	γ-латунь	$a=1{,}8116$
Pt_7Zn_{12}	—	$a=2{,}879$, $b=0{,}694$, $c=0{,}276$
PtCd [42—48 % (ат.) Cd]	AuCu	$a=0{,}417$, $c=0{,}3811$, $c/a==0{,}0914$
$PtCd_2$	AlB_2	—
γ-фаза [82,5—85,5 % (ат.) Cd]	γ-латунь	$a=0{,}9897$
PtHg	CuAu	$a=0{,}420$, $c=0{,}3826$, $c/a=0{,}0909$
$PtHg_2$	Тетр.	$a=0{,}4687$, $c=0{,}2913$, $c/a==0{,}0621$
$PtHg_4$	О. ц. к.	$a=0{,}6186$
PtB	NiAs	$a=0{,}3358$, $c=0{,}4058$
PtB	Ромбич.	$a=0{,}3356$, $b=0{,}5805$, $c=0{,}4063$
$Pt_{13}Al_3$	Тетр.	$a=0{,}7732\div0{,}7688$
(Pt_4Al) [80 % (ат.) Pt]	Сверхстр.	$c=0{,}7792\div0{,}7844$
Pt_3Al	Cu_3Au	$a=0{,}3876$
Pt_5Al_3	Rh_5Ge_3	$a=0{,}5413$, $b=1{,}073$, $c=0{,}3950$
PtAl	FeSi	$a=0{,}4865$
Pt_2Al_3	Pt_2Al_3	$a=0{,}4209$, $c=1{,}034$;
	Ni_2As_3	$a=0{,}4208$, $c=0{,}5172$
$PtAl_2$	CaF_2	$a=0{,}5922$
$PtAl_4$ (Pt_5Al_{21})	γ-латунь	$a=1{,}923$
$PtAl_4$	Псевдотетр.	$a=1{,}90$, $c=1{,}08$
Pt_4Ga [77—81 % ат.)]	Моноκл. искажен. тетр.	$a=0{,}71742$, $b=0{,}7742$, $c=0{,}7858$
Pt_3Ga	Cu_3Au	$a=0{,}3892$
Pt_3Ga (H)	Гекс.	$a=0{,}5472$, $c=0{,}788$

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Pt_5Ga_3 [59—63 % (ат.)]	Орторомб.	$a=0{,}8031$, $b=0{,}394$, $c=0{,}7440$
PtGa	FeSi	$a=0{,}491$
Pt_2Ga_3	Ni_2As_3	$a=0{,}423$, $c=0{,}518$
Pt_3Ga_7	Ir_3Sn_7	$a=0{,}8799$
$PtGa_6$	Орторомб.	$a=1{,}5946$, $b=1{,}2034$, $c=2\times0{,}4433$
Pt_3In	Cu_3Au	$a=0{,}3984$; $a=0{,}3992$
Pt_3In	Тетр.	$a=0{,}393$, $c=0{,}387$
Pt_2In	Pt_5Ga_3	$a=0{,}818$, $b=0{,}781$, $c=0{,}408$
Pt_3In_2	NiAs	$a=0{,}435$, $c=0{,}555$
Pt_3In_2	Гекс.	$a=0{,}5575$, $c=1{,}3657$
$Pt_{13}In_9$	Моноκл.	$a=1{,}5344$, $b=0{,}8792$, $c=0{,}950$, $\beta=3{,}579°$
Pt_2In_3	Ni_2Al_3	$a=0{,}453$, $c=0{,}551$
$PtIn_2$	CaF_2	$a=0{,}6366$
Pt_3In_7	Ir_3Sn_7	$a=0{,}9435$
Pt_3Tl_2	Pt_3Tl_2	$a=0{,}5645$, $c=1{,}3851$
PtTl	CoSn	$a=0{,}5605$, $c=0{,}4639$
$PtTl_2$	$CuAl_2$	$a=0{,}6822$, $c=0{,}5563$
Pt_3Si	U_3Si	$a=0{,}546$, $c=0{,}786$
Pt_3Si (H)	Pt_3Ge	$a=0{,}7716$, $b=0{,}7773$, $c=0{,}7776$, $\beta=88{,}15°$
Pt_2Si (B)	Fe_2P	$a=0{,}6440$, $c=0{,}3573$
Pt_2Si (H)	ZrH_2	$a=0{,}3933$, $c=0{,}5910$
PtSi	MnP	$a=0{,}5932$, $b=0{,}5595$, $c=0{,}3603$
$Pt_{12}Si_5$ (B)	$Ni_{12}P_5$	$a=1{,}3404$, $c=0{,}5451$
Pt_3Ge	Pt_3Ge	$a=0{,}7931$, $b=0{,}7767$, $c=0{,}7767$, $\beta=90{,}06°$
Pt_2Ge	Fe_2P	$a=0{,}668$, $c=0{,}353$
Pt_3Ge_2 (H)	Орторомбич. сверхстр.	$a=0{,}7544$, $b=0{,}3423$, $c=1{,}2236$
PtGe	MnP	$a=0{,}6088$, $b=0{,}5733$, $c=0{,}3701$
Pt_2Ge_3	~MnP	$a=0{,}548\times3$, $b=0{,}3378$, $c==0{,}6221$
$PtGe_2$	CaCl	$a=0{,}6185$, $b=0{,}5767$, $c=0{,}2908$
Pt_3Sn	Cu_3Au	$a=0{,}401$
PtSn	NiAs	$a=0{,}411$, $c=0{,}5439$
Pt_2Sn_3	Гекс.	$a=0{,}4334$, $c=1{,}2960$
$PtSn_2$	CaF_2	$a=0{,}6425$
$PtSn_4$	Ромбич.	$a=0{,}6388$, $b=0{,}6419$, $c=1{,}1357$
Pt_3Pb	Cu_3Au	$a=0{,}4053$
PtPb	NiAs	$a=0{,}4258$, $c=0{,}5467$
$PtPb_4$	$CuAl_2$	$a=0{,}6666$, $c=0{,}5978$
$PtAs_2$	FeS_2	$a=0{,}5966$
PtSb	NiAs	$a=0{,}413$, $c=0{,}548$
$PtSb_2$	FeS_2	$a=0{,}644$
PtBi	NiAs	$a=0{,}412$, $c=0{,}5501$
Pt_2Bi_3	Орторомбич.	$a=0{,}8293$, $b=0{,}7121$, $c=0{,}5588$
	NiAs	$a=0{,}412$, $c=0{,}556$
$PtBi_2$ (α)	Тригон.	$a=0{,}660$, $c=0{,}618$

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
$PtBi_2$ (β)	$FeSi_2$	$a=0{,}67022$
$PtSe_2$	CdI_2	$a=0{,}37278$, $c=0{,}50813$
$PtSe_{0,80}$	Монокл.	$a=0{,}65806$, $b=0{,}46248$, $c=1{,}1145$, $\beta=78{,}40°$
PtFe	Ромбич.	$a=0{,}66144$, $b=0{,}56360$, $c=1{,}1865$
	NiAs	$a=0{,}4111$, $c=0{,}5446$
$PtFe_2$	CdI_2	$a=0{,}40259$, $c=0{,}52209$
$PtPo_2$	$Cd(OH)_2$	$a=0{,}4104$, $c=0{,}5606$

Примечание. В — высокотемпературная модификация, Н — низкотемпературная модификация.

промежуточных фаз, кристаллическая стуктура которых приведена в табл. 5.37. Отмечается значительная [~10 % (ат.)] растворимость элементов в Pt.

Pt—Hg [9, 416]. Ориентировочная диаграмма состояния, по данным работы [416], приведена на рис. 5.213. Отмечено, что Pt хорошо образует амальгамы. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38.

Взаимодействие платины с элементами III группы

Pt—Sc [9]. Диаграмма состояния исследована до 30 % (ат.) Sc. В исследованном интервале концентраций подтверждено существование соединений Pt_3Sc. Максимальная растворимость Sc в Pt ~8 % (ат.).

Pt—Nd [9, 330], *Pt—Er* [9, 330], *Pt—Pr* [9, 418] и *Pt—Yb* [9, 519] приведены на рис. 5.214—5.217.

Системы характеризуются образованием большого числа химических соединений. Растворимость РЗМ в Pt не превышает 0,1 % (ат.). Для систем Pt с РЗМ характерно образование соединений Pt_5R с открытым максимумом. Между соединением Pt_5R и платиной наблюдается эвтектическое равновесие. Эвтектические температуры и эвтектические точки некоторых систем приведены в табл. 5.37. По данным работ [520], соединения Pt_2R типа Лавес-фазы обладают значительной областью гомогенности [3—10% (ат.)]. Кристаллическая структура соединений Pt с РЗМ приведена в табл. 5.37.

Pt—B [9, 401, 521]. Система исследовалась неоднократно. По данным работы [521], в системе существуют три борида: Pt_3B, Pt_2B, Pt_3B_2 (рис. 5.218). Существование борида PtB, известного ранее [404], в этой работе не было подтверждено. В связи с тем, что сплавы Pt с B очень сложны в изготовлении, расхождение известных данных о фазовом составе сплавов системы может объясняться негомогенностью изучаемых сплавов. Соединение PtB обладает структурой NiAs с $a=0{,}3358$, $c=0{,}4058$ нм или ромбической структурой с $a=0{,}3358$, $b=0{,}5805$, $c=0{,}4063$ нм.

Pt—Al [9, 332]. Диаграмма состояния системы исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа. Система характеризуется образованием широкой области твердых растворов на основе Pt и большого числа промежуточных фаз (рис. 5.219). Отмечается сильная температурная зависимость растворимости Al в Pt. Дальнейшее уточнение диаграммы состояния было проведено в работах [332] на образцах, полученных методом диффузионных слоев,

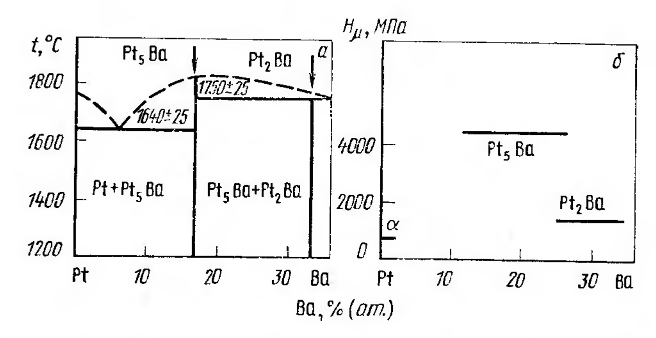


Рис. 5.210. Диаграмма состояния сплавов (*а*) и диаграмма состав — свойство (*б*) системы Pt—Ba

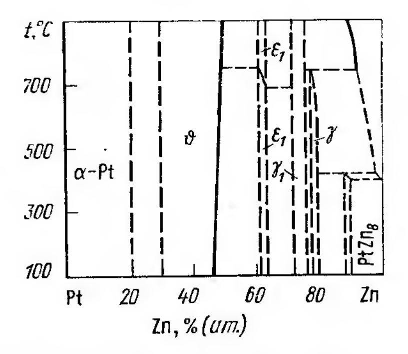


Рис. 5.211. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Zn

Рис. 5.212. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Cd

Рис. 5.213. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Hg

и [522] на литых образцах, полученных методом дуговой плавки. Исследования проведены методами рентгеноструктурного, рентгеноспектрального и металлографического анализов. Кристаллические структуры соединений приведены в табл. 5.38. Авторами работы [522] отмечается специфический цвет некоторых соединений системы.

Максимальная растворимость Al в Pt~16 % (ат.) при температуре 500 °C резко снижается и составляет ~3 % (ат.).

Pt—Ga [9, 332]. Система исследована методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Часть диаграммы состояния, построенная со стороны Ga, приведена на рис. 5.220. Система имеет сложный характер. В ней различными авторами обнаружено девять промежуточных фаз. Кристаллическая структура известных соединений Pt—Ga приведена в табл. 5.38.

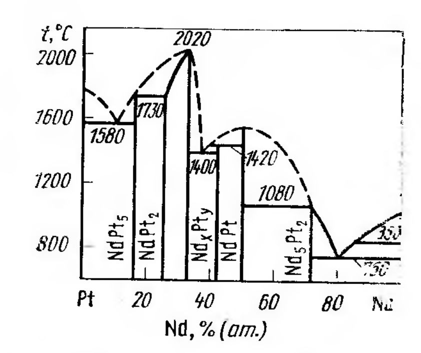


Рис. 5.214. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Nd

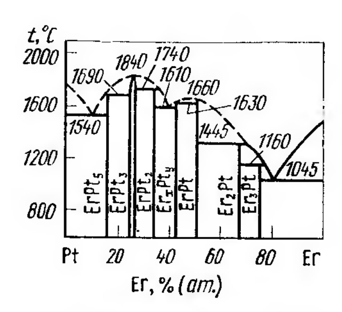


Рис. 5.215. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Er

Рис. 5.216. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Pr

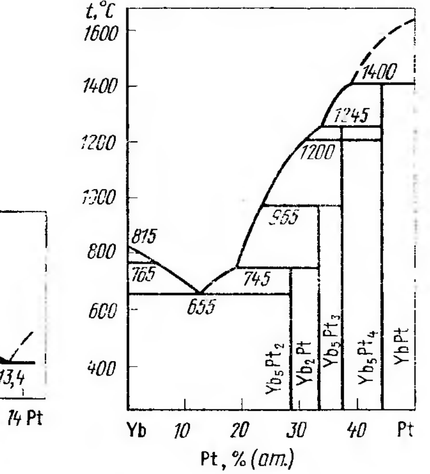


Рис. 5.217. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Yb

Pt—In [9, 377, 523]. Система исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа и характеризуется образованием большого числа промежуточных фаз и значительной растворимостью In в Pt. На рис. 5.221, *а* приведена диаграмма системы Pt—In, построенная по совокупности работ [9]. Отмечено образование большой области твердых растворов на основе соединения Pt_3In. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.38. Сплавы платины с индием в средней части диаграммы состояния [~60 % (ат.) In] имеют специфическую золотисто-желтую окраску. Легирование Pt In повышает параметры решетки Pt (рис. 5.221, *б*). Некоторые свойства твердых растворов на основе Pt приведены в табл. 5.38.

Pt—Tl [488]. Сплавы системы исследовались методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов (рис.

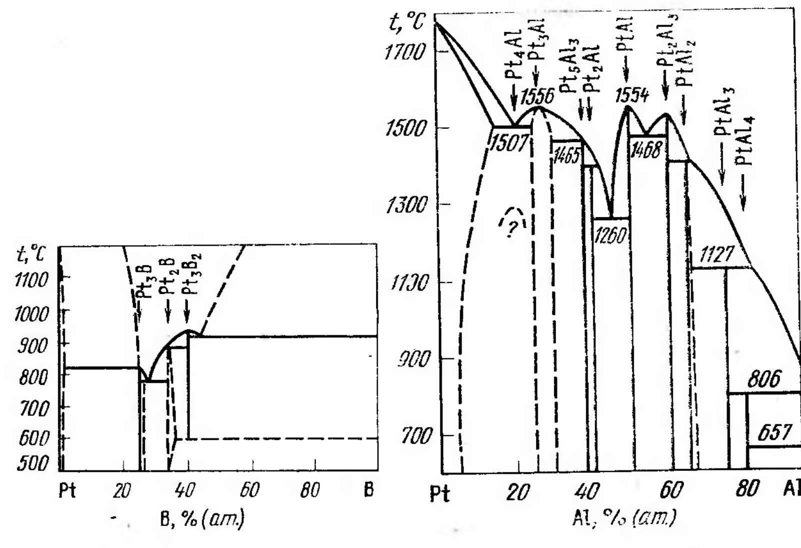


Рис. 5.218. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—B

Рис. 5.219. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Al

5.222). В системе обнаружено существование трех промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.38. Максимальная растворимость Tl в Pt ~1,4 % (ат.).

Взаимодействие платины с элементами IV группы

Pt—Ti [9, 332, 335]. Диаграмма состояния построена методами термического, микро- и рентгеноструктурного анализов (рис. 5.223). Было подтверждено существование в системе соединений $TiPt_3$ и Ti_3Pt и обнаружено соединение TiPt. Существование соединения Ti_2Pt подтверждено не было. В более поздних работах были обнаружены значительная область твердых растворов на основе соединения эквиатомного состава TiPt и мартенситный распад этого соединения; был подтвержден переход от кубической структуры типа CsCl к орторомбической типа AuCd [524]. Кроме того, были обнаружены новые промежуточные фазы $TiPt_8$, Ti_2Pt_3, Ti_3Pt_5 [9], кристаллические структуры которых приведены в табл. 5.37.

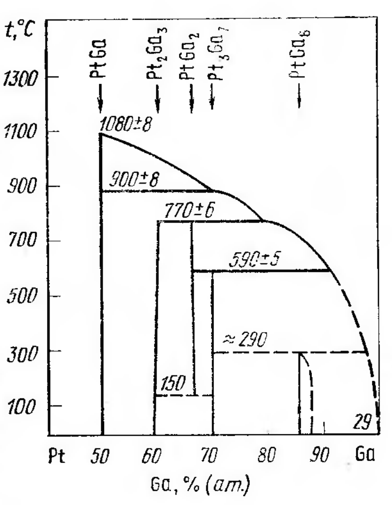


Рис. 5.220. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ga

Исследование диффузии в тонких пленках Pt и Ti показало, что в диффузионном слое образуются промежуточные фазы TiPt и Ti_3Pt

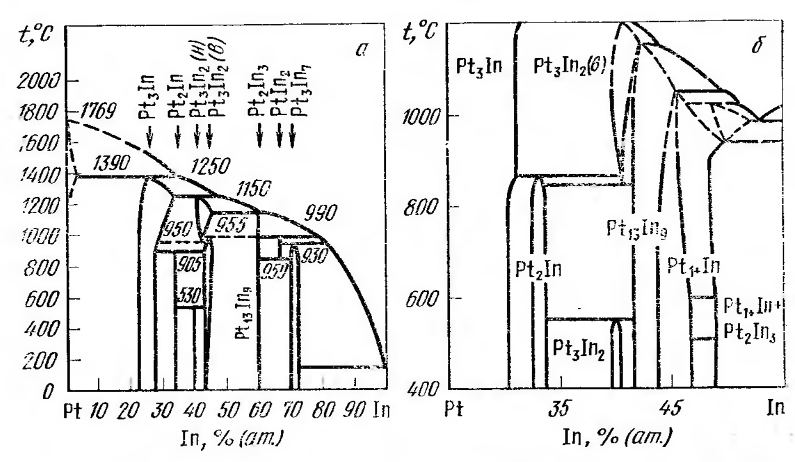


Рис. 5.221. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—In по данным [9] (*а*) [488] (*б*)

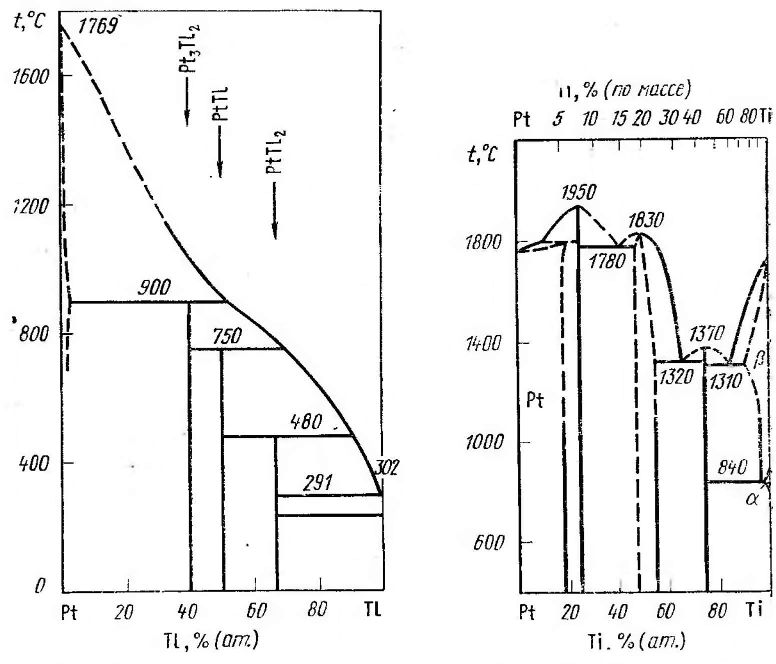


Рис. 5.222. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Tl

Рис. 5.223. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ti

со структурой типа AuCd и Cr_3Si, причем сначала наблюдалось образование соединения TiPt. Отмечается высокая коррозионная стойкость пленок из соединения Ti_3Pt.

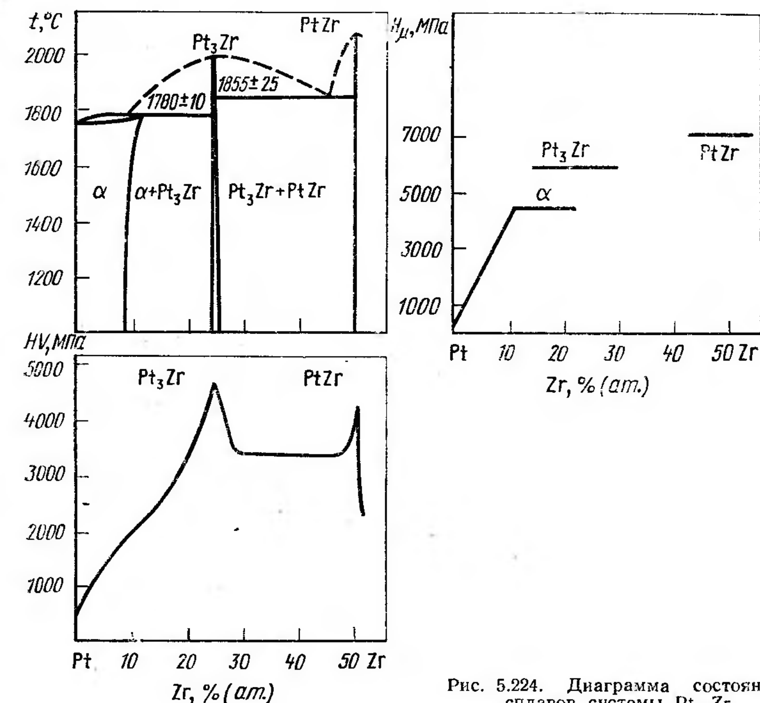
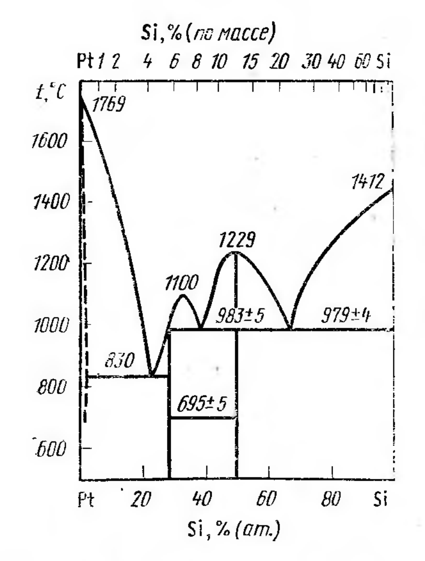


Рис. 5.224. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Zr



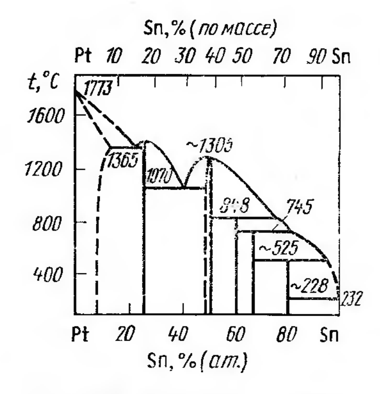


Рис. 5.225. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Si

Рис. 5.226. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Sn

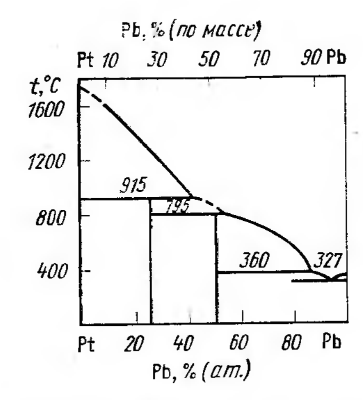


Рис. 5.227. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Pb

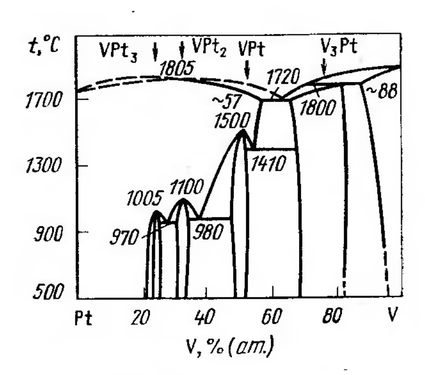


Рис. 5.228. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—V

Граница твердого раствора на основе Pt не уточнена. Отмечается значительная [~18—20 % (ат.)] растворимость Ti в Pt. Растворимость Pt в Ti ниже. Pt снижает температуру α→β-перехода Ti.

Pt—Zr [332, 525]. Система исследовалась методами микроструктурного, термического и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости и удельного электросопротивления. Диаграмма состояния, построенная на основании работ [332, 525], приведена на рис. 5.224.

Диаграмма состояния характеризуется значительной [до 11 % (ат.)] растворимостью Zr в Pt и образованием трех промежуточных фаз, образующихся с открытым максимумом непосредственно из расплава. Соединение PtZr существует в двух модификациях. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Сплавы Pt с 6 % (по массе) Zr пластичны. Из них могут быть получены фольга и проволока микронных размеров.

Pt—Hf [9]. Диаграмма состояния не построена. Известно о существовании нескольких промежуточных фаз, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

Pt—Si [9, 332]. Диаграмма состояния исследовалась неоднократно. В системе (рис. 5.225) было обнаружено три промежуточные фазы: Pt_5Si_2, Pt_2Si и PtSi. Растворимость Si при температуре эвтектики 830 °C ~1,4 % (ат.). Более поздние исследования показали более сложный характер платиновой части диаграммы состояния Pt—Si (см. рис. 5.225). В работе [526] приведены результаты исследования диаграммы состояния в области существования соединений Pt_3Si и Pt_2Si. В этой части диаграммы обнаружено соединение $Pt_{12}Si_5$. Отмечается, что большинство силицидов платины существует в двух-трех модификациях. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38.

Pt—Ge [527]. Диаграмма состояния системы построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. Она представляет собой сложную систему с шестью промежуточными фазами. Pt и Ge практически взаимно не растворяются в твердом состоянии. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.38.

Pt—Sn, Pb [404]. Диаграммы состояния приведены на основании анализа нескольких работ (рис. 5.226, 5.227). Диаграммы имеют сложный характер с большим числом промежуточных фаз. Растворимость Pb в Pt не определялась. Растворимость Sn в Pt предполагается более

8 % (ат.). Растворимость Pt в Sn и Pb мала. Соединения PtSn и PtPb плавятся конгруэнтно при температурах ~1406 и 1305 °C соответственно; соединения Pt_2Sn_3, $PtSn_2$, $PtSn_4$ образуются по перитектическим реакциям. В системе Pt—Pb все три известные промежуточные фазы (Pt_3Pb, PtPb, $PtPb_4$) образуются по перитектическим реакциям. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38. Обе диаграммы требуют дополнительных исследований.

Взаимодействие платины с элементами V группы

Pt—V [528]. Диаграмма состояния построена методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов и представляет собой сложную эвтектическую систему с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.228). Система характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов. Максимальная растворимость V в Pt составляет ~57 % (ат.). Твердый раствор на основе Pt кристаллизуется с пологим максимумом при температуре 1805 °C. Периоды решетки твердого раствора на основе Pt изменяются на 0,3920 до 0,3961 нм при 40 % (ат.) V. При понижении температуры в твердом состоянии образуются три промежуточные фа-

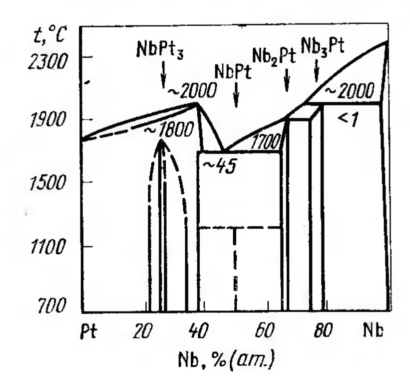


Рис. 5.229. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Nb

Рис. 5.230. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ta

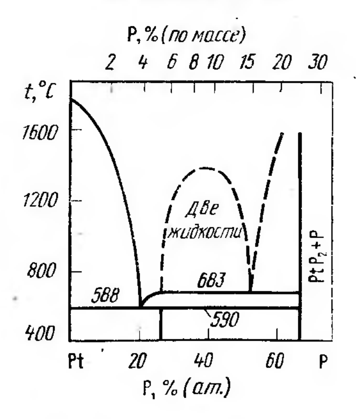


Рис. 5.231. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—P

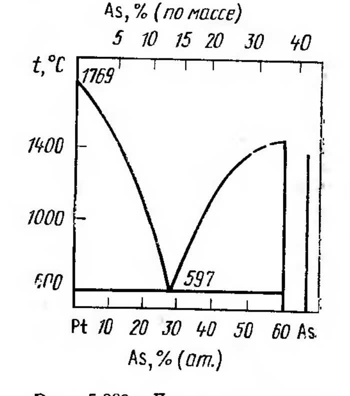


Рис. 5.232. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—As

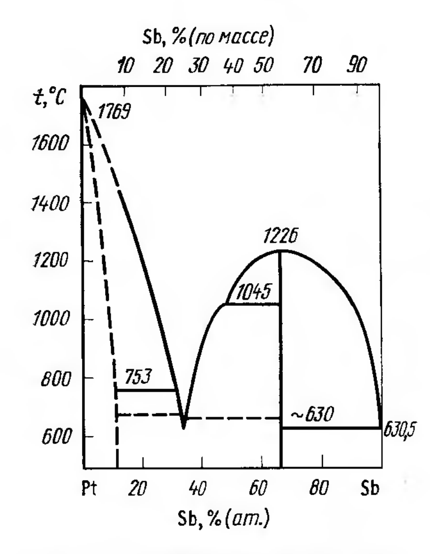


Рис. 5.233. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Sb

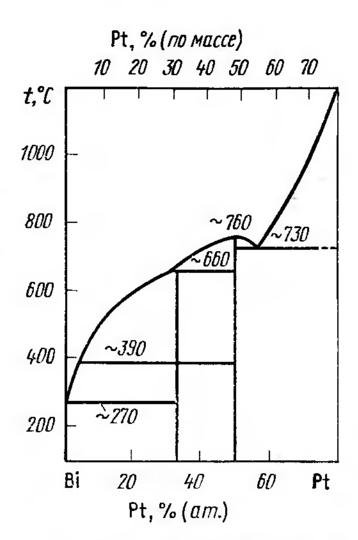


Рис. 5.234. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Bi

зы PtV, Pt_2V и Pt_3V при температурах ~1500, 1100 и 1015 °С соответственно. Область гомогенности фаз при 900 °С: PtV 48,5—51,5 % (ат.) V; Pt_2V 32,5—34 % (ат.) V; Pt_3V (γ) 22—23 % (ат.) V; Pt_3V (θ) 23—27 % (ат.) V. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Соединение PtV_3 образуется по перитектической реакции при температуре 1800 °С и обладает областью гомогенности 68—81 % (ат.) V при 1300 °С. Кристаллическая структура этого соединения типа Cr_3Si. Соединение стабильно в исследованном интервале температур. В системе наблюдается эвтектическое равновесие между твердым раствором на основе Pt и соединением V_3Pt с эвтектической точкой при 63 % (ат.) V и температуре 1720 °С и три эвтектоидных равновесия между PtV_3 и PtV, PtV и Pt_2V, Pt_2V и Pt_3V при 55, 39, 28 % (ат.) V и температурах 1410, 980 и 970 °С соответственно.

Максимальная растворимость Pt в V ~12 % (ат.) снижается до 5 % (ат.) при 900 °С.

Pt—Nb [529]. Диаграмма состояния системы построена методом микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов и представляет собой сложную диаграмму с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.229). Соединения $PtNb_3$ и $PtNb_2$ образуются по перитектическим реакциям и имеют области гомогенности ~2—3 % (ат.). Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Соединение PtNb образуется по перитектической реакции при температуре ниже 1500 °С. Известно, что соединение PtNb существует в двух модификациях. Соединение Pt_3Nb образуется в результате упорядочения твердого раствора при температуре ~1800 °С и существует в двух модификациях. Имеются также данные о существовании соединения Pt_2Nb со структурой типа $MoPt_2$ (см. табл. 5.37).

Максимальная растворимость Nb в Pt ~40 % (ат.). Растворимость Nb в Pt при комнатной температуре более 20 % (ат.). Кривая плавкости твердых растворов на основе Pt проходит через максимум при

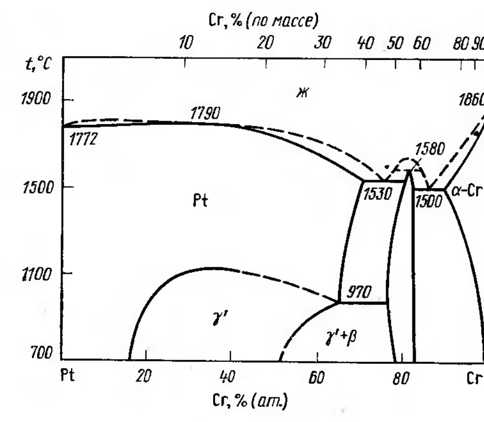


Рис. 5.235. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Cr

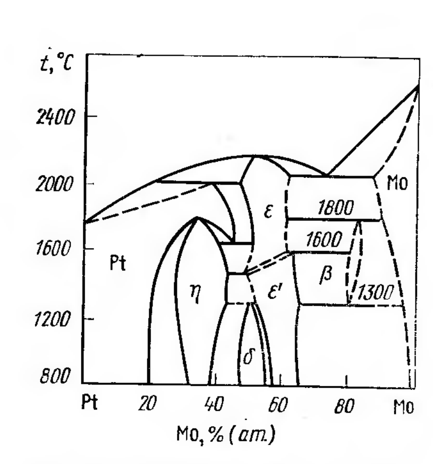


Рис. 5.236. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Mo

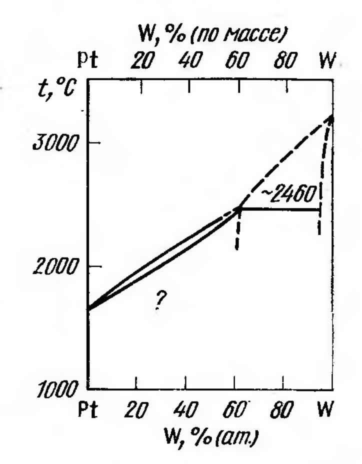


Рис. 5.237. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—W

2000 °С 38—39 % (ат.) Nb. В системе наблюдается эвтектическое равновесие между твердым раствором на основе Pt и соединением Nb_2Pt при 1700 °С и ~45 % (ат.) Nb.

Максимальная растворимость Pt в Nb не превышает 1 % (ат.).

Pt—Ta [530]. Система исследована методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов и представляет собой сложную систему с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.230). В системе протекают две эвтектические и одна эвтектоидная реакции. Соединения $TaPt_3$ и $TaPt_2$ образуются конгруэнтно при 2065 и 2245 °С соответственно, σ-фаза и TaPt — по перитектическим реакциям при 2200 и 1795 °С соответственно. Кристаллические структуры соединений приведены в табл. 5.37.

Pt—P [9, 404]. Ориентировочная диаграмма состояния приведена на рис. 5.231. В системе обнаружено существование двух фосфидов

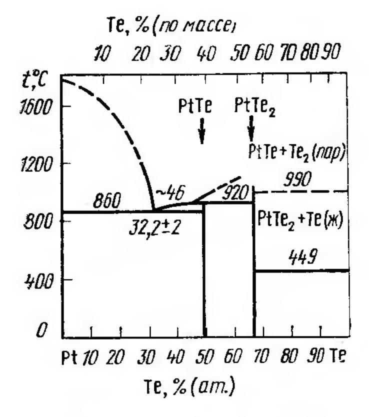


Рис. 5.238. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Te

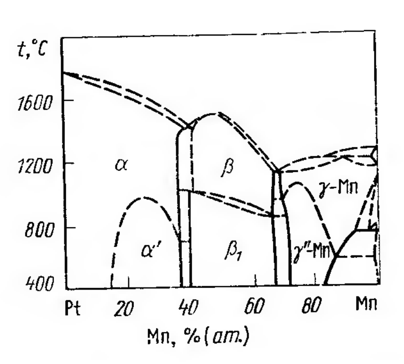


Рис. 5.239. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Mn

Pt_5P_7 и PtP_2. Температура плавления PtP_2 выше 1500 °С. Это соединение стабильно при атмосферном давлении до 1400 °С. Кристаллическая структура PtP_2 типа пирита FeS_2 с $a=0,5966$ нм. Р снижает температуру плавления Pt. Эвтектическая температура со стороны Pt составляет 588 °С.

Pt—As [9, 404]. Ориентировочная диаграмма системы приведена на рис. 5.232. Встречающийся в природе естественный арсенид близок по составу к $PtAs_2$. Соединение $PtAs_2$ изотипно соединениям PtP_2 и $PtSb_2$ и обладает кубической структурой FeS_2 с $a=0,5966$ нм.

Pt—Sb [9, 404]. Ориентировочная диаграмма системы приведена на рис. 5.233. Кристаллическая структура соединений: $PtSb_2$ типа FeS_2 с $a=0,64400$ нм; PtSb типа NiAs с $a=0,413$, $c=0,5488$ нм, $c/a=1,325$.

Pt—Bi [335]. Ориентировочный вариант диаграммы состояния системы приведен на рис. 5.234. В системе установлено существование соединений $PtBi_2$ и PtBi и предполагается существование соединения Pt_2Bi_3 в интервале температур 685—570 °С. Кристаллическая структура соединений: PtBi типа NiAs с $a=0,4324$, $c=0,5501$ нм; Pt_2Bi_3, орторомбическая структура с $a=0,8293$, $b=0,7121$, $c=0,5588$ нм. Соединение $PtBi_2$ существует в трех модификациях. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации не определена. Кристаллическая структура $PtBi_2(\beta)$, существующая выше 420 °С, кубическая типа FeS_2 с $a=0,67022$ нм, $PtBi_2(\alpha)$ тригональная с периодами решетки $a=0,660$, $c=0,618$ нм. Растворимость Pt в Bi при 441 °С составляет 5,02 % (ат.). Со стороны Bi при 0,85 % (по массе) Pt и 268 °С в системе наблюдается эвтектическое взаимодействие.

Взаимодействие платины с элементами VI группы

Pt—Cr [531]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Она представляет собой сложную систему эвтектического типа (рис. 5.235). Максимальная растворимость Cr в Pt составляет ~71 % (ат.). Твердый раствор на основе Pt кристаллизуется с пологим максимумом. При понижении температуры в этой области концентраций наблюдается упорядочение. Область упорядоченных сплавов при температуре 970 °С простирается от 17 до 65 % (ат.) Cr. По мере увеличения Cr идет непрерывный процесс упорядочения от структуры Cu_3Au к структуре AuCu. В интервале

концентраций 76,5—83 % (ат.) Cr подтверждено также существование соединения $PtCr_3$, кристаллическая структура которого приведена в табл. 5.37. В системе наблюдаются два эвтектических взаимодействия: при ~76 и 87 % (ат.) Cr. Максимальная растворимость Pt в Cr ~10 % (ат.) при температуре эвтектики 1500 °С.

Pt—Mo [9, 532]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Она представляет собой сложную систему с четырьмя промежуточными фазами (рис. 5.236), кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37. Максимальная растворимость Mo в Pt составляет более 40 % (ат.), растворимость Pt в Mo при 2000 °С составляет 12 % (ат.), при 1000 °С — 2 % (ат.). В результате упорядочения твердого раствора на основе Pt при температуре ниже 1800 °С образуется η-фаза ($MoPt_2$), которая обладает областью гомогенности ~14 % (ат.) при 1400 °С и ~6 % при 800 °С. Существование соединения Pt_3Mo с тетрагональной структурой ($a=0,3897$, $c=0,3936$ нм) [532] не было подтверждено. Типичная для систем платиновых металлов ε-фаза образуется непосредственно из расплава с открытым максимумом. Она имеет широкую область гомогенности 52—62 % (ат.) Mo при 1800 °С и претерпевает полиморфное превращение при температурах ниже 1600 °С. После отжига с 1000 °С в интервале концентраций 47—55 % (ат.) Mo наблюдается образование соединения PtMo (δ-фаза). Существование соединения Pt_2W со структурой типа Pt_2Mo с параметрами $a=0,2762$, $b=0,8251$, $c=0,3907$ нм [335] подтверждено не было. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.37. Соединение $PtMo_3$ образуется по перитектоидной реакции при ~1800 °С и эвтектоидно распадается при ~1300 °С.

Pt—W [9, 533]. Диаграмма состояния построена методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов. В работе [533] приведена диаграмма состояния системы Pt—W на основании анализа опубликованных работ (рис. 5.237). Более поздняя работа Л. И. Вороновой подтвердила образование области упорядочения в твердых растворах на основе Pt при температурах ниже 1400 °С. При этом образуются две упорядоченные фазы: γ при 35 % (ат.) W и ε с областью гомогенности от 45 до 50 % (ат.) W. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37. Анализ имеющихся данных показывает, что низкотемпературная часть диаграммы более сложная и требует дальнейших систематических исследований, так как сплавы Pt—W представляют интерес не только как конструкционные высокотемпературные, но и как материалы для высокочувствительных датчиков.

Pt—S, Se [404]. Диаграммы состояния этих систем не опубликованы. Имеются данные о существовании сульфидов и селенидов PtR и PtR_2. Кристаллическая структура соединений приведена в табл. 5.38.

Pt—Te [335]. Диаграмма состояния построена методами термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов (рис. 5.238). Она представляет сложную систему эвтектического типа с двумя промежуточными фазами. Кристаллическая структура приведена в табл. 5.38.

Pt—Po [9]. Известно о существовании соединения $PtPo_2$ со структурой типа $Cd(OH)_2$ с периодами $a=0,4104$, $c=0,5606$ нм.

Взаимодействие платины с элементами VII группы

Pt—Mn [404]. Диаграмма состояния системы приведена на рис. 5.239. Диаграмма имеет очень сложный характер. Максимальная растворимость Mn в Pt ~38 % (ат.). Ниже 1000 °С было подтверждено образование упорядоченной структуры типа Cu_3Au. Обнаружено соединение

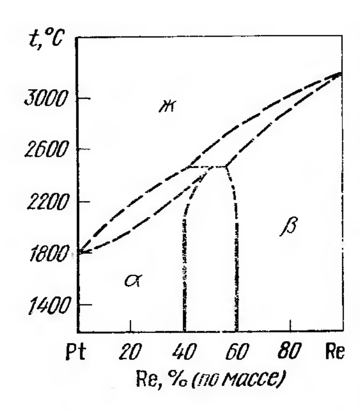


Рис. 5.240. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Re

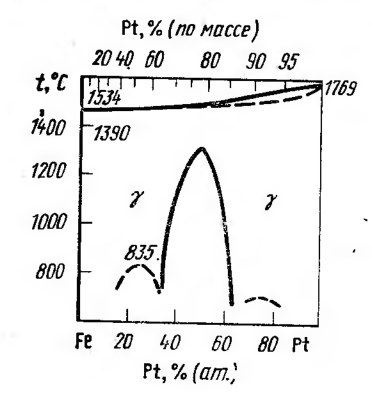
MnPt с областью гомогенности 32,5—59 % (ат.) Pt. Исследованиями микроструктуры показано, что соединение MnPt существует в двух модификациях. Предполагается, что высокотемпературная модификация MnPt относится к структура CsCl, низкотемпературная — к AuCu. Параметры решетки приведены в табл. 5.37.

Pt—Tc [9]. Установлено, что в системе нет промежуточных фаз. Отмечается образование широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов.

Pt—Re [9]. Диаграмма построена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов Л. И. Вороновой (рис. 5.240). В системе так же, как и в системе Pt—Os, отмечается образование широких областей твердых растворов на основе исходных компонентов без промежуточных фаз. По данным Л. И. Вороновой, легирование Pt до 10 % (по массе) Re повышает механическую прочность Pt при высоких и низких температурах в 1,5—2 раза. Исследовано влияние Pt (до 6 %) на деформируемость Re [534]. Добавка к Re до 5,7 % Pt практически не влияет на его деформируемость.

Взаимодействие платины с элементами VIII группы

Pt—Fe [9, 332, 535]. Диаграмма состояния системы исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа (рис. 5.241, *а*). Между Pt и изоморфной ей модификацией γ-Fe наблюдается непрерывная растворимость. Платина повышает температуру δ→γ-превращения Fe. В системе образуются три упорядоченные фазы $FePt_3$,



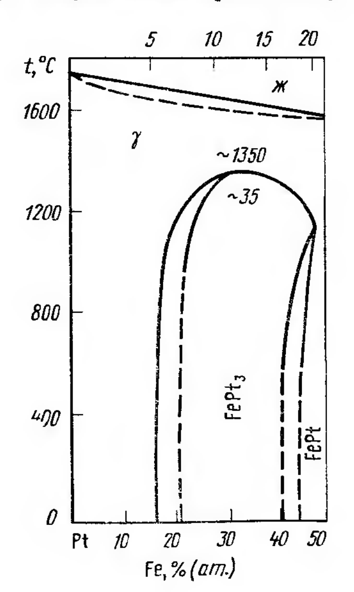


Рис. 5.241. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Fe

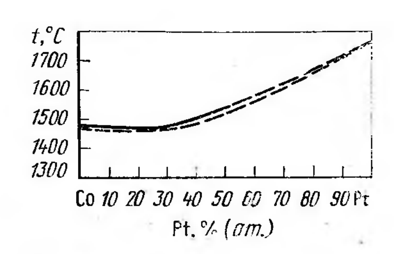


Рис. 5.242. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Co

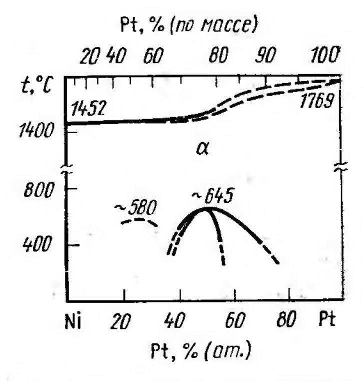


Рис. 5.243. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Ni

FePt, Fe_3Pt. По данным работы [535], диаграмма состояния в области существования промежуточных фаз Fe_3Pt и FePt имеет эвтектоидный характер (рис. 5.241, *б*).

Pt—Co [9, 536]. Система сплавов исследовалась неоднократно различными методами физико-химического анализа (рис. 5.242). Постоянный интерес к сплавам этой системы вызван применением их в качестве высокоэффективных малогабаритных постоянных магнитов. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Кривая температур плавления (солидус) проходит через пологий минимум. При понижении температуры наблюдается образование двух упорядоченных фаз Pt_3Co и PtCo, кристаллическая структура которых приведена в табл. 5.37.

Pt—Ni [9, 332]. Диаграмма состояния аналогична системе Pt—Co (рис. 5.243). Соединение NiPt обладает тетрагональной структурой типа CuAu.

Диаграммы состояния Pt с платиновыми металлами приведены ранее.

Взаимодействие платины с актиноидами

Pt—Th [9, 332]. Диаграмма системы Pt—Th построена методами термического и рентгеновского анализов. В системе обнаружено восемь химических соединений, из которых PtTh, Pt_3Th, Pt_5Th_3 плавятся конгруэнтно при температурах выше 1500 °С. Pt_5Th, Pt_4Th, Pt_2Th, Pt_4Th_3 образуются по перитектическим реакциям при температурах выше 1500 °С. Характер образования этих соединений определен металлографическим анализом литых сплавов. Соединение Pt_3Th_7 образуется по перитектической реакции при температуре 1362±10 °С. Со стороны исходных компонентов наблюдаются эвтектические взаимодействия при 1337±12 °С и 10 % (ат.) Th и 1237±12 °С и 83 % (ат.) Th. Взаимная растворимость компонентов менее 1 % (ат.). Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37.

Pt—Pu [351, 537]. Система исследовалась методами термического, микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, изучения электропроводности и магнитных свойств. Диаграмма состояния [351] представляет сложную систему с пятью химическими соединениями, из которых $PuPt_3$ и $PuPt_5$ плавятся конгруэнтно при температурах выше 1800 и 1700 °С соответственно (рис. 5.244). Соединения Pu_5Pt_3, PuPt и

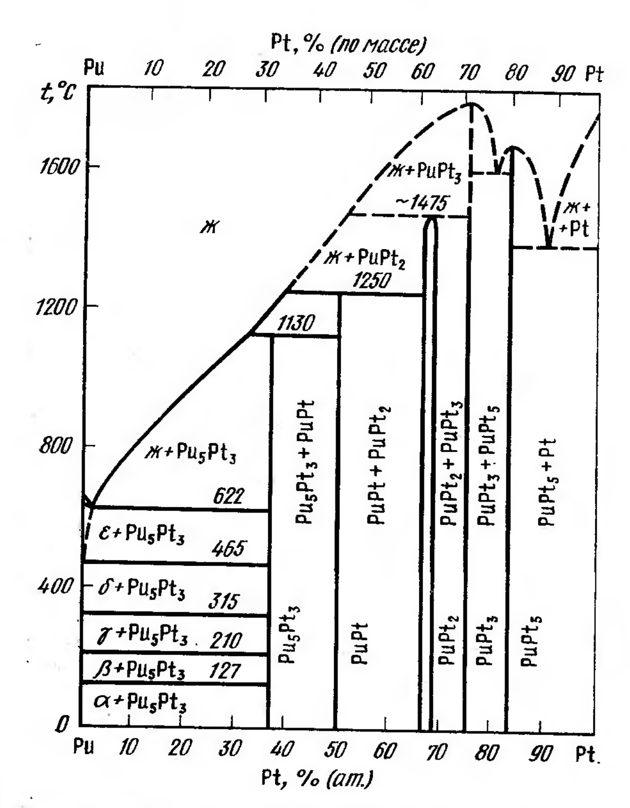


Рис. 5.244. Диаграмма состояния сплавов системы Pt—Pu

$PuPt_2$ образуются по перитектическим реакциям при 1130, 1250 и 1475 °С соответственно. Растворимость Pt в ε-Pu ~1 % (ат.), в δ-Pu — менее 1 % (ат.). Соединение $PuPt_5$, вероятно, обладает кубической структурой типа $AuBe_5$. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37.

Pt—U. Диаграмма состояния системы приведена в работе [404]. В системе обнаружено четыре промежуточные фазы, из которых UPt_3 плавится конгруэнтно при 1700 °С; UPt_5 и UPt_2 образуются по перитектическим реакциям при 1460 и 1370 °С; UPt образуется по перитектической реакции при 961 °С. Влияние Pt на β→α-переход U исследовалось в работе [538] измерением электросопротивления при температурах от 0 до 660 °С. Температурная кривая электросопротивления сплава U — 1 % Pt имеет три температурных максимума: первый соответствует диффузионному процессу зарождения и роста α-фазы, второй — бейнитному распаду, третий — мартенситной реакции.

Соединение UPt является ферромагнетиком ниже температуры 30 К. Было измерено удельное электросопротивление соединения UPt в интервале температур 2—298 К. Отмечено, что ниже 10 К ρ возрастает с температурой, выше 60 К оно падает с температурой [539].

Имеется упоминание о существовании соединения $PtPo_2$, обладающего гексагональной структурой типа $Cd(OH)_2$ с периодами решетки $a=0{,}4104$, $c=0{,}5606$ нм. Кристаллическая структура промежуточных фаз приведена в табл. 5.37.

5.9. Тройные и многокомпонентные диаграммы состояния золота и серебра

Au—Ag—Cu. Диаграмма состояния имеет широкий температурный интервал поверхности ликвидуса (рис. 5.245). Фазовые превращения ниже температуры плавления претерпевают почти все сплавы, за исключением расположенных вблизи угла Au (рис. 5.246). С понижением температуры увеличивается область сплавов с двухфазной структурой. Распад однородного твердого раствора сопровождается дисперсионным твердением и наблюдается значительный рост твердости сплавов, зависящий от соотношения Ag : Cu в сплаве. При медленном охлаждении и небольшом содержании Ag образуются также упорядоченные фазы Au—Cu. Тройные сплавы могут упрочняться одновременно за счет дисперсионного твердения при старении и упорядочения. С ростом содержания Ag упорядоченные фазы в сплавах исчезают [540].

Au—Ag—Pd. Диаграмма состояния системы исследовалась методами физико-химического анализа.

Установлено, что сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Температура плавления сплавов плавно понижается от угла Pd к стороне Au—Ag. Построены кривые равных периодов решетки для системы Pd—Ag—Au, проведено исследование влияния температуры на периоды решетки; указано, что периоды решеток имеют отклонение от закона Вегарда. Методом дифференциально-термического анализа построено три политермических разреза системы при $x_{Au}/x_{Pd}=1$, $x_{Ag}/x_{d}=1$, $x_{Ag}/x_{Au}=1$, где x — мольная доля компонента. Поверхности ликвидуса и солидуса (рис. 5.247, 5.248) являются типичными для регулярных растворов [266, 541].

Au—Ag—O_2. Растворимость кислорода в сплавах Au—Ag подчиняется закону Шивертса [542] и уменьшается при увеличении содержа-

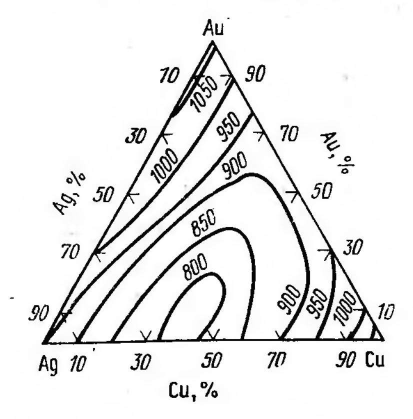


Рис. 5.245. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Ag—Cu

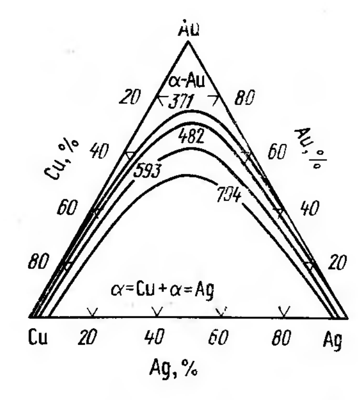


Рис. 5.246. Граница однофазной области в системе Au—Ag—Cu

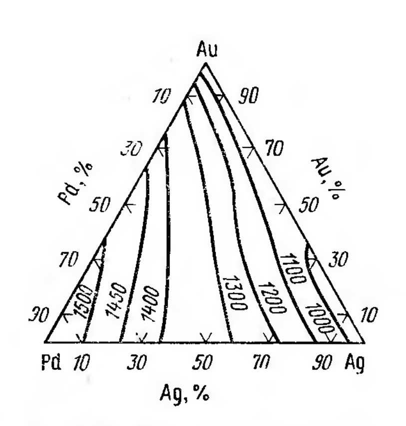


Рис. 5.247. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Ag—Pd

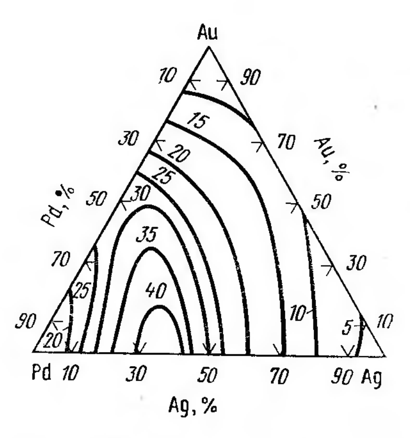


Рис. 5.248. Электросопротивление ρ сплавов системы Au—Ag—Pd

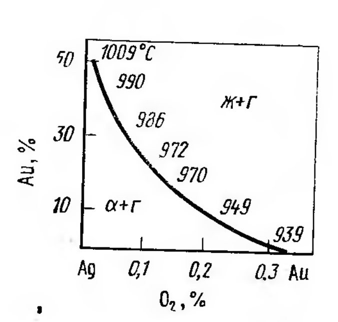


Рис. 5.249. Зависимость температуры равновесия между жидким, газообразным и твердым состоянием в сплавах Au—Ag от содержания Au p_{O_2} = =980,6 ГПа

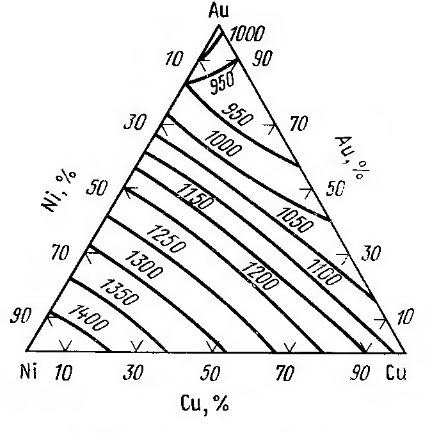


Рис. 5.250. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Ni—Cu

ния Au, а температура трехфазного равновесия увеличивается (рис. 5.249).

Au—Cu—Ni. Солидус сплавов во всем интервале концентраций близок к ликвидусу (рис. 5.250), за исключением области угла Ni. Распад однородного твердого раствора с г. ц. к. решеткой начинается при высокой температуре, при ее понижении двухфазная область охватывает большинство композиций (рис. 5.251). Упорядоченные фазы AuCu и $AuCu_3$ растворяются при содержании 3—4 % Ni.

Au—Pd—Cu. Использовали химически чистые металлы. Сплавы выплавляли в дуговой печи и гомогенизировали в вакууме.

Исследования проводили методами микро- и рентгеноструктурного, дилатометрического анализов, измерением электросопротивления.

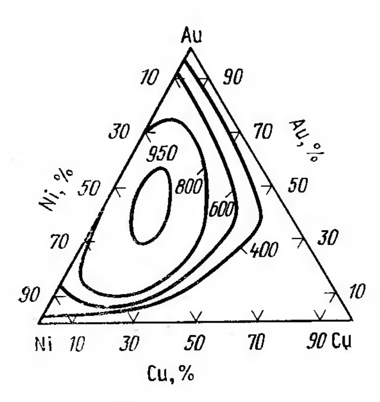


Рис. 5.251. Двухфазные области в системе Au—Cu—Ni

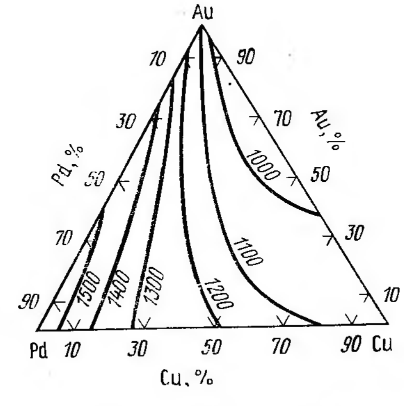


Рис. 5.252. Поверхность ликвидуса сплавов системы Au—Cu—Pd

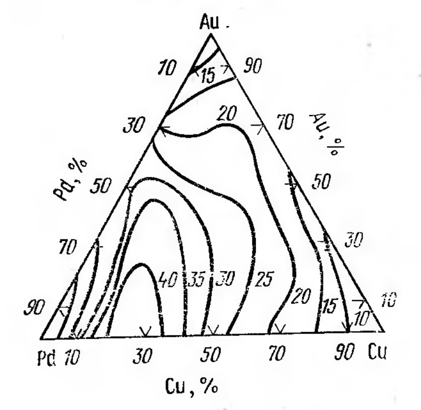


Рис. 5.253. Электросопротивление ρ сплавов системы Au—Cu—Pd

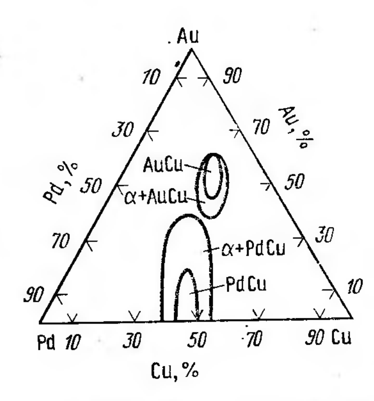
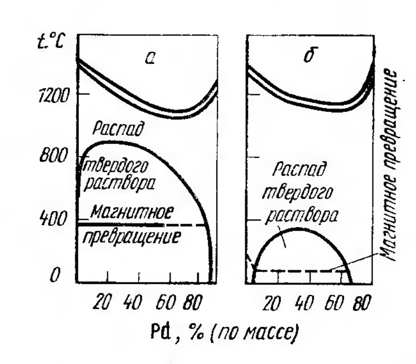


Рис. 5.254. Области фазовых превращений в системе Au—Cu—Pd при 550 °C

Построены изотермы при 350, 450 и 550 °C (рис. 5.252), политермы по разрезам PdCu—AuCu, PdCu—Au, $AuCu_3$—Pd и по разрезу с 30 % (ат.) Pd параллельно стороне Au—Cu. Двухфазные области, окружающие упорядоченные фазы AuCu и PdCu, соприкасаются при 545 °C в точке 38 % Au, 29 % Pd и 33 % Cu. Температуры образования фаз PdCu (о. ц. к.) и AuCu (гранецентрированная тетрагональная) повышаются при добавлении соответственно Au и Pd на 50 °C для PdCu и на 185 °C для AuCu.

Упорядоченное тройное соединение на основе AuCu с наивысшей температурой плавления имеет состав: 51 % (по массе) Au, 19 % (по массе) Pd и 30 % (по массе) Cu, и отвечает формуле $Au_3Pd_2Cu_5$. Сплав с максимальной температурой плавления на основе PdCu имеет состав: 12 % (по массе) Au, 47 % (по массе) Pd и 41 % (по массе) Cu (рис. 5.253, 5.254).



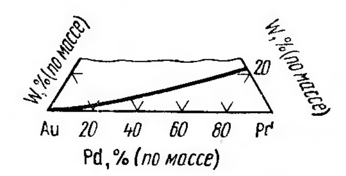


Рис. 5.256. Часть изотермического раздела системы Au—Pd—W при 20 °C

Рис. 5.255. Политермические разрезы системы Au—Pd—Co с содержанием 10 % Pd (*а*) и 20 % Pd (*б*)

Au—Pd—Co. Использовали Pd губчатый, Au с содержанием примесей не более 0,01 %, Co с содержанием 0,01 % C.

Сплавы выплавляли в криптольной печи в корундовых тиглях под слоем расплавленного $BaCl_2$. Изучали девять разрезов с постоянным содержанием Pd через каждые 10 % в области от 10 до 90 %. Дополнительно исследовали разрезы с 25, 45 и 55 % Pd. Сплавы отжигали в вакууме в течение 100—150 ч при температуре, близкой к температуре солидуса. Закаливали в ледяную воду с 900, 1000 и 1100 °C после выдержки 4 ч.

Изучена диаграмма состояния системы Pd—Au—Co. Приведены политермические диаграммы сплавов в разрезах с постоянным содержанием 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 и 90 % Pd. Даны изотермы поверхности ликвидуса (рис. 5.255).

Исследование проводили методом микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента [544].

Au—Pd—W. Использовали W, полученный электронно-лучевой зонной плавкой, Au чистотой 99,99 %, Pd чистотой 99,99 %.

Сплавы выплавляли в дуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. Отжигали при 1000 °C в течение 100 ч. Исследовали методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением микротвердости и электросопротивления.

Дан изотермический разрез части системы при комнатной температуре. Определена граница существования тройных твердых растворов, расположенных вдоль стороны Pd—Au (рис. 5.256) [545].

Au—Pd—Fe. Исследована магнитная структура упорядоченных сплавов $Fe(Pd_{1-x}Au_x)_3$ $(0{,}133<x<0{,}4)$. При атомном упорядочении реализуется антиферромагнитная структура с волновым вектором *k*, что соответствует в простой кубической решетке одному лучу трехлучевой звезды. Магнитные моменты атомов Fe ориентированы антипараллельно в направлении [001]. Установлена магнитная фазовая диаграмма сплавов [546]. Исследованы магнитные свойства сплавов $(Pd_{0,67}Fe_{0,33})_{1-x}Au_x$ $(x=0—0{,}2)$, упорядочивающихся по типу CuAu в широком интервале полей (до $7{,}85\cdot10^7$ А/м) и температур (4,2—1200 К) [547]. В интервале 4,2—500 К и в магнитных полях до $7{,}85\cdot10^7$ А/м изучены температурные и полевые зависимости намагниченности и χ сплавов $Fe(Pd_{1-x}Au_x)$ $(0\leqslant x\leqslant 0{,}80)$ в состояниях с дальним атомным порядком и без него. Построена диаграмма магнитного состояния сплавов [548]. Исследованы электрические свойства и кристаллическая структура упорядочивающихся сплавов Pd—Au—Fe [549].

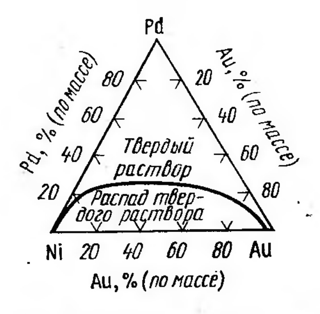


Рис. 5.257. Изотермическое сечение системы Au—Pd—Ni при 20 °C

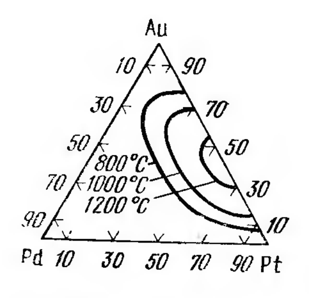


Рис. 5.258. Изотермическое сечение системы Au—Pd—Pt

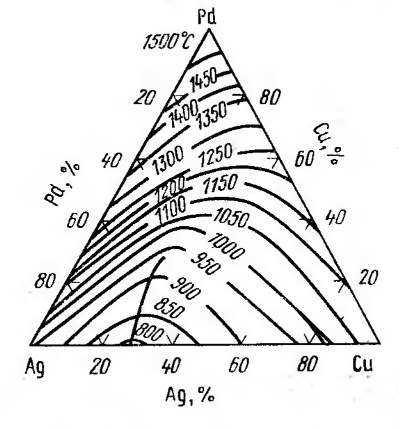


Рис. 5.259. Изотермы ликвидуса системы Ag—Pd—Cu

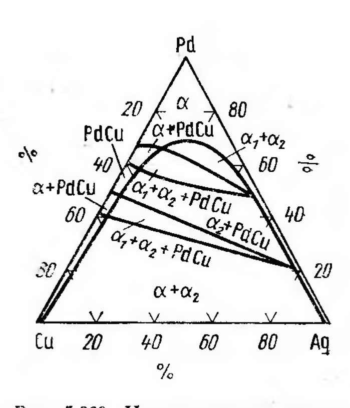


Рис. 5.260. Изотермическое сечение системы Ag—Pd—Cu при 400 °C

Au—Pd—Ni. Были использованы Au, содержащее менее 0,01 % примесей, Ni электролитический и Pd губчатый, аффинированный 99,96 %.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи под слоем $BaCl_2$ с добавками буры. Исследовали методами термического и микроскопического анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента.

Приведена диаграмма системы Au—Pd—Ni при комнатной температуре. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. При постоянном содержании 10 и 20 % Pd происходит распад твердого раствора с образованием механической смеси твердых растворов на основе Au и Ni (рис. 5.257) [550].

Au—Pd—Pt. Определяли распространение двухфазной области распада твердого раствора системы Pt—Au в тройной системе Pd—Pt—Au рентгеновским методом Дебая, определением постоянной решетки для закаленных с 850—1225 °C сплавов.

Представлены изотермы двухфазной области в тройной системе и пространственная модель системы. Приведены кривые изменения про-

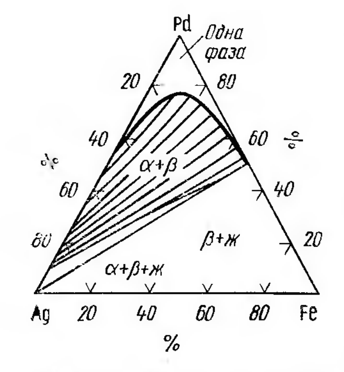


Рис. 5.261. Изотермическое сечение системы Ag—Pd—Fe при 1000 °С

странственной решетки для тройных твердых растворов (рис. 5.258) [551].

Исследована т. э. д. с. при 200—1400 °С, а также стабильность т. э. д. с. после нагревов при 1200 и 1400 °С [552].

Ag—Pd—Cu. Сплавы выплавляли в атмосфере водорода. Исследовали рентгеноструктурным, термическим и микроструктурным методами анализа. Были изучены разрезы: PdCu—Ag, Pd—(50 % Ag+50 % Cu), с 10 Ag и изотермы при 400 и 600 °С (рис. 5.259).

Растворимость Ag в PdCu при 665, 600, 500 и 400 °С составляет 10, 7,5, 5,2 и 4,5 % соответственно. Двойная эвтектика на разрезе PdCu—Ag лежит при 930 °С и 63 % Ag; трехфазная область $\alpha_1+\alpha_2+S$ простирается от 40 до 82 % Ag; границы трехфазной области α_1+ $+\alpha_2+$PdCu при 200 °С лежат при 40 и 57,5 % Ag и пересекаются с областью существования α_1-фазы при 665°, а с областью PdCu — при 615 °С (α_1—твердый раствор, богатый Cu, α_2 — твердый раствор, богатый Ag) [553].

Различными методами физико-химического анализа проводили исследование сплавов тройной системы Pd—Ag—Cu. Приведены распределения фазовых областей при различных температурах и проекция линии двойной эвтектики. На основании данных термического анализа построены изотермы поверхности ликвидуса. Исследованы твердость и электросопротивление сплавов (рис. 5.260) [266].

Ag—Pd—Fe. При проведении работ использовали Pd, Ag и Fe высокой чистоты (99,9 %).

Сплавы готовили плавлением в криптольной печи под слоем $BaCl_2$, обрабатывали при различных температурах, закаливали в воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов, измерением твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента [554, 555].

Приведена диаграмма фазовых равновесий при комнатной температуре (рис. 5.261). Построены изотермические сечения при 1000, 1100 и 1200 °С. Обнаружена область несмешиваемости, прилегающая к стороне Fe—Ag.

Исследовали зависимость парамагнитной восприимчивости, эффективного магнитного момента, температуру магнитного упорядочения от восприимчивости матрицы и концентрации примесей для сплавов системы Pd—Ag—Fe. Рассчитан коэффициент молекулярного поля и константа обменного взаимодействия.

При температурах ниже 77 К исследовали влияние магнитного упорядочения на ρ сплавов $(Pd_{1-x}Ag_x)Fe_y$ [557].

Au—Rh—Pt. При исследовании использовали металлы высокой чистоты. Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Сплавы отжигали при 600—800 °С в течение ~3600 ч.

Построен изотермический разрез системы при 800 °С. Области существования тройных твердых растворов на основе Au и двойных сплавов Rh—Pt весьма узки [704].

В работе [705] представлены политермические разрезы при 5 % (ат.) Rh и 5 % (ат.) Au. Построено изотермическое сечение при 1000 °С.

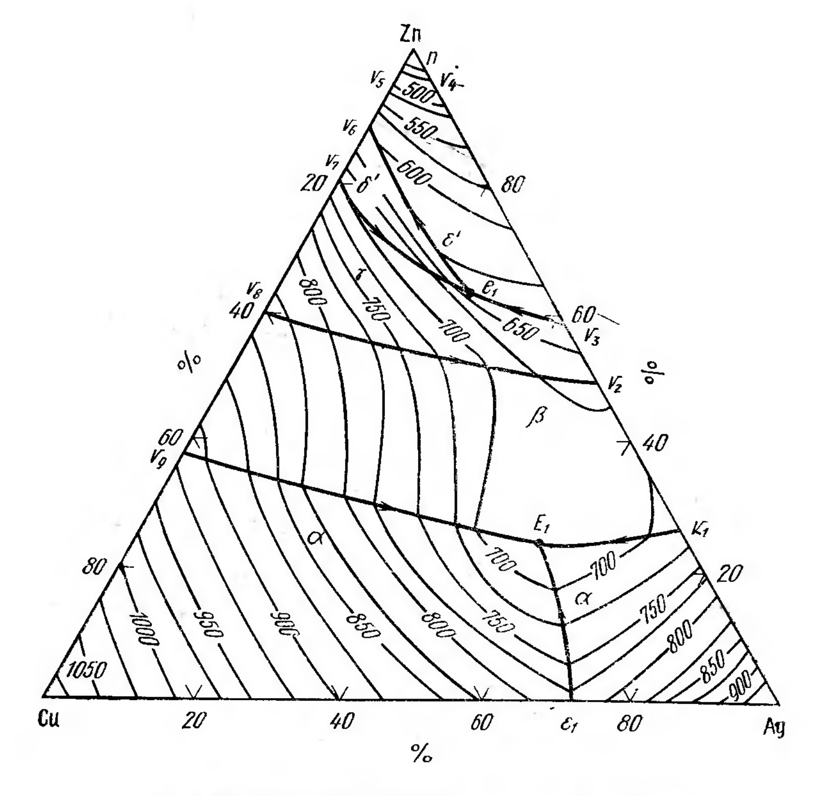


Рис. 5.262. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cu—Zn

Увеличение области твердого раствора при повышении температуры незначительно.

Au—Ag—Cu—Zn. С увеличением содержания Zn резко уменьшается двухфазная область в сплавах Au—Ag—Cu [558].

Ag—Cu—Ni. Преобладает влияние системы Ag—Ni, компоненты которой практически не смешиваются. Двухфазная область, образуемая эвтектикой Ag—Cu, исчезает при добавлении 5 % Ni. Твердый раствор ограничивается 5 % Ag [559].

Ag—Cu—Zn. В системе (рис. 5.262) имеются следующие характерные точки: эвтектическая e_1 на стороне Cu—Ag, перитектические v_1, v_2, v_3, v_4 на стороне Ag—Zn, перитектические v_5, v_6, v_7, v_8, v_9 на стороне Zn—Cu. Связанные с ними реакции распространяются в тройной системе до пересечений в точках E_1 и v_1 или на всю систему [560].

Ag—Cu—Cd. Поверхность ликвидуса (рис. 5.263) имеет следующие характерные точки: эвтектическую e_1 на стороне Cu—Ag, перитектические v_1, v_3, v_3, v_4 на стороне Ag—Cd, эвтектические e_2 и e_3 и перитектические v_5, v_6, v_7 на стороне Cd—Cu. Соответствующие им реакции распространяются в тройном поле до точек eT_1, vT_1, vT_2, vT_3, vT_4.

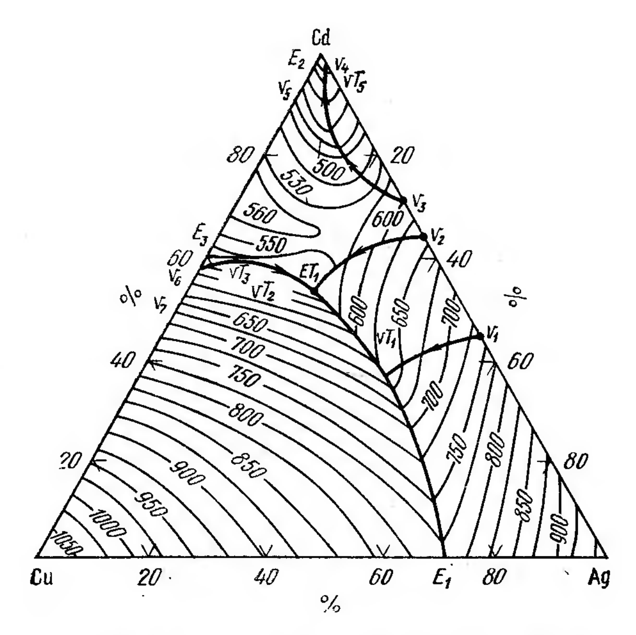


Рис. 5.263. Поверхность ликвидуса системы **Ag—Cu—Cd**

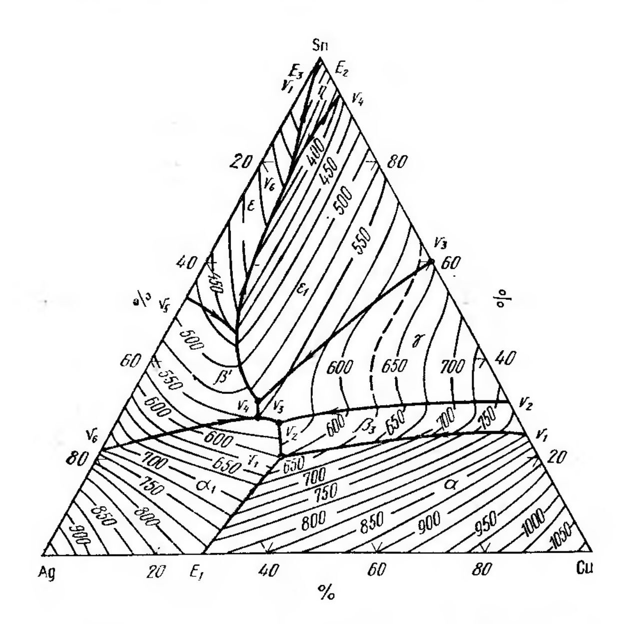


Рис. 5.264. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cu—Sn

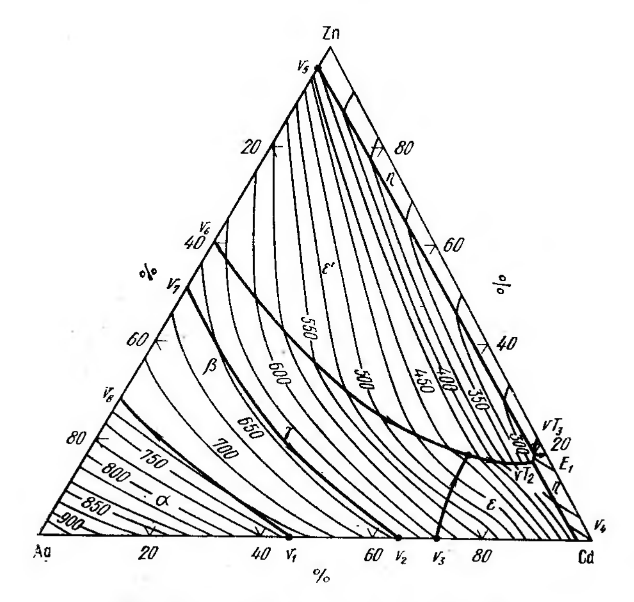


Рис. 5.265. Поверхность ликвидуса системы Ag—**Cd—Zn**

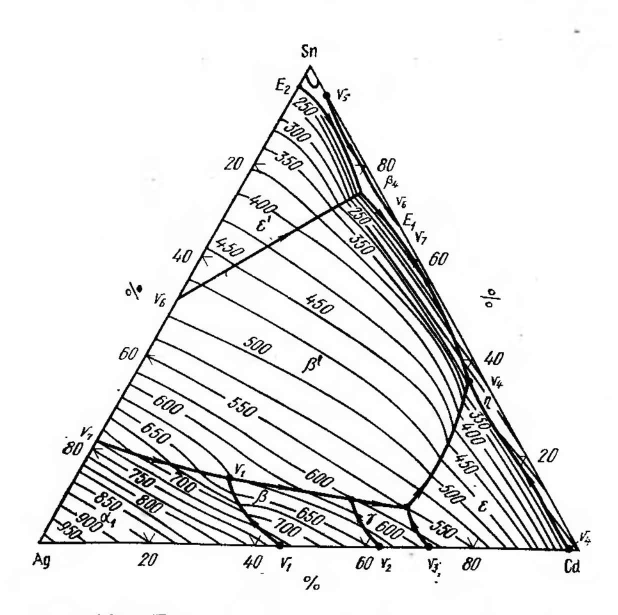


Рис. 5.266. Поверхность ликвидуса системы Ag—Cd—Sn

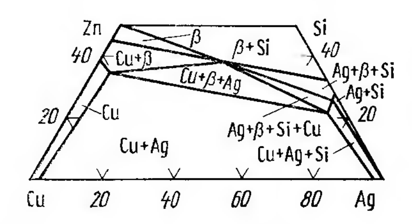


Рис. 5.267. Изотермическое сечение системы Ag—Cu—Zn—Si при 500 °C и при содержании 0,25 % (по массе) Si

Ag—Cu—Sn. Поверхность ликвидуса (рис. 5.264) с характерными точками: эвтектической e_1 на стороне Cu—Ag, перитектическими точками v_1, v_2, v_3, v_4 и эвтектической e_2 на стороне Cu—Sn, эвтектической e_3 и перитектическими v_5, v_6 на стороне Sn—Ag. Твердые растворы системы Ag—Cu преобладают до 20 % Sn, далее образуются структуры систем Cu—Sn и Ag—Sn.

Ag—Cd—Zn. Поверхность ликвидуса (рис. 5.265) имеет характерные точки: перитектические v_1, v_2, v_3, v_4 на стороне Ag—Cd, эвтектическую e_1 на стороне Ag—Cd, перитектические v_5, v_6, v_7, v_8 на стороне Zn—Ag. Связанные с ними реакции продолжаются до точек пересечения vT_1, vT_2, vT_3. В системе образуется большое количество промежуточных фаз сложного состава из систем Ag—Zn и Ag—Cd [561, 562].

Ag—Cd—Sn. Поверхность ликвидуса (рис. 5.266) имеет характерные точки: перитектические v_1, v_2, v_3, v_4 на стороне Ag—Cd, эвтектическую e_1 и перитектическую v_5 на стороне Cd—Sn, эвтектическую e_2 и перитектические v_6, v_7 на стороне Ag—Sn. В твердом состоянии преобладают фазы из систем Ag—Sn, Ag—Cd.

Ag—Cu—Zn—Si. В системе Ag—Cu—Zn наряду с известными фазами, твердыми растворами на основе Cu и Ag и обогащенной цинком β-фазой при высоких концентрациях Zn появляется твердый раствор на основе Si с незначительной растворимостью в нем Cu, Ag и Zn [соответственно 10^{-7}, 10^{-5}, 10^{-6} % (по массе)] (рис. 5.267) [564]. Наименьшая твердость у гомогенных твердых растворов на основе Ag и Cu, наибольшая при 40 % Zn (влияние β-фазы) [565].

5.10. Тройные и многокомпонентные диаграммы состояния платиновых металлов

Ru—Ag—Ti. Рассмотрена возможность повышения коррозионной стойкости Ti и некоторых титановых сплавов путем их легирования Ag и Ru. Легирование Ti до 8,5 % Ag и до 2 % Ru повышает коррозионную стойкость в 6—10 раз [566].

Ru—Au—Pd. Исследовали сплавы составов, расположенных параллельно стороне Pd—Au при постоянном содержании 1, 3, 5, 12 и 15 % Ru.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундовых тиглях под слоем буры. Исследовали методами микроскопического анализа, измерением механических и электрических свойств.

Построена диаграмма состояния системы Rd—Ru—Au. При содержании 1 % Ru образуется широкая область расслаивания расплава. Область тройных твердых растворов при комнатной температуре отсутствует [567].

Ru—Au—Co. Сплав состава 65—92 % (по массе) Ru, 5—25 % (по массе) Au, 3—10 % (по массе) Co применяется для электрических контактов. Сплавы получены методом порошковой металлургии [568].

Ru—Au—Ni. Получены сплавы для электрических контактов из Au, Ru и Ni, обладающие низким электросопротивлением [569].

Ru—Zn—U. Исследовали растворимость Ru в U, насыщенном Zn, между 500 и 800 °C, при скоростях охлаждения 50 и 25 °C в час [570].

Рис. 5.268. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Sc при 800 °C

Ru—Hg—U. Растворимость Ru в U, насыщенном Hg, падает от $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}1 \cdot 10^{-3}$% (по массе) между 50 и 365 °C [571].

Ru—Sc—Al. Для проведения исследования были использованы металлы следующей чистоты: Al 99,9 %, Ru 99,82 %, Sc 99,6 %.

Сплавы плавили в дуговой печи, отжигали в течение 600 ч при 800 °C и закаливали в воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и магнитной восприимчивости.

По результатам исследований построено изотермическое сечение системы при 800 °C (рис. 5.268). Обнаружено существование шести новых тройных соединения (табл. 5.39).

Периоды решетки фазы λ_1 $a=0{,}5271\pm0{,}0003$, $c=0{,}8572\pm0{,}0004$ нм, $c/a=1{,}624$. Период решетки H-фазы: $a=0{,}617\pm0{,}002$ нм.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в 10 %-ном растворе серной кислоты [340].

Ru—Al—Y. Исходными материалами служили: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al 99,9 %, Y 99,6 %.

ТАБЛИЦА 5.39

СОСТАВЫ ИЗУЧЕННЫХ ТРОЙНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ru—Al—Sc

Соединение	Состав, % (ат.)			Структура
	Ru	Al	Sc	
D	15	67	18	—
H	21	57	22	$MgCu_2Al$
X	32	54	14	—
λ_1	9—22	44—58	32—36	$MgZn_2$
λ_1'	26—32	36—41	32—34	$MgZn_2$
λ_1''	33—36	30—32	34—36	$MgZn_2$

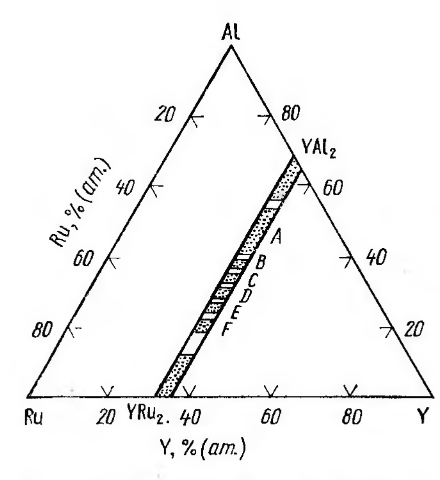


Рис. 5.269. Многослойные фазы Лавеса в системе Ru—Al—Y

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали и отжигали в течение 1500 ч при 600 °C. Исследование проводили на литых и закаленных с 600 °C образцах методами металлографического и рентгеновского анализов.

Представлен разрез при 600 °C между соединениями YRu_2 и YAl_2. При исследовании литых образцов найдены четыре тройных соединения *A*, *B′*, *D′* и *E* (рис. 5.269). Двойные соединения в литом состоянии растворяют до 6 % (ат.) Al и 7 % (ат.) Ru соответственно. В отожженных при 600 °C сплавах этого разреза образуется шесть тройных соединений: *A*, *B*, *C*, *D*, *E* и *F*. Двойные соединения растворяют до 10 % (ат.) Al и до 10 % (ат.) Ru соответственно. Структура найденных фаз не определена, однако можно предположить реализацию у некоторых из них многослойных структур — производных структурных типов фаз Лавеса [572].

Ru—U—Al. Исследовалось получение твердеющих и термически устойчивых сплавов, содержащих 0,05—1 % (по массе) Ru, 0,1—2 % (по массе) Al [340].

Изучали тройные сплавы на основе соединения U_2Al_3, в котором 5 % (ат.) Ru замещалось на 5 % (ат.) Os, Rh и Al. При замене Ru на Os увеличивается постоянная ячейки соединения. При замещении Ru, Rh и Al уменьшается стабильность фазы [573].

Ru—Al—Ti. В качестве исходных материалов использовали: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al марки Al 999, иодидный Ti.

Сплавы готовили в дуговой печи, образцы с содержанием более 50 % (ат.) Ru гомогенизировали при 1500 °C в печи ТВВ-2 в течение 350 ч. Образцы, содержащие не более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 1050 °C 500 ч; образцы, содержащие более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 500 °C. Отгомогенизированные образцы отжигали под закалку при 800 и 500 °C и закаливали в воду. Исследование выполнялось методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлено распределение фазовых областей в системе при 800 и 500 °C в части, богатой Al (рис. 5.270). Обнаружено существование тройного соединения со структурой Th_6Mn_{23}, относящегося к классу *T*-фаз и имеющего состав $A_6B_7C_{16}$. Решетка соединения кубическая с периодом $a = 0{,}11 \div 0{,}2$ нм. Границы области гомогенности фазы лежат в интервале 23—28 % (ат.) Ti. Установлена квазибинарность разреза между соединениями TiRu и RuAl с непрерывной взаимной растворимостью компонентов. Найдено, что разрез между соединениями $TiAl_3$ и Ru_4Al_{13} является квазибинарным эвтектического типа, а разрезы между фазами Ti_3Al и $RuAl_2$, а также $TiAl_3$ и $RuAl_2$ являются квазибинарными в твердом состоянии.

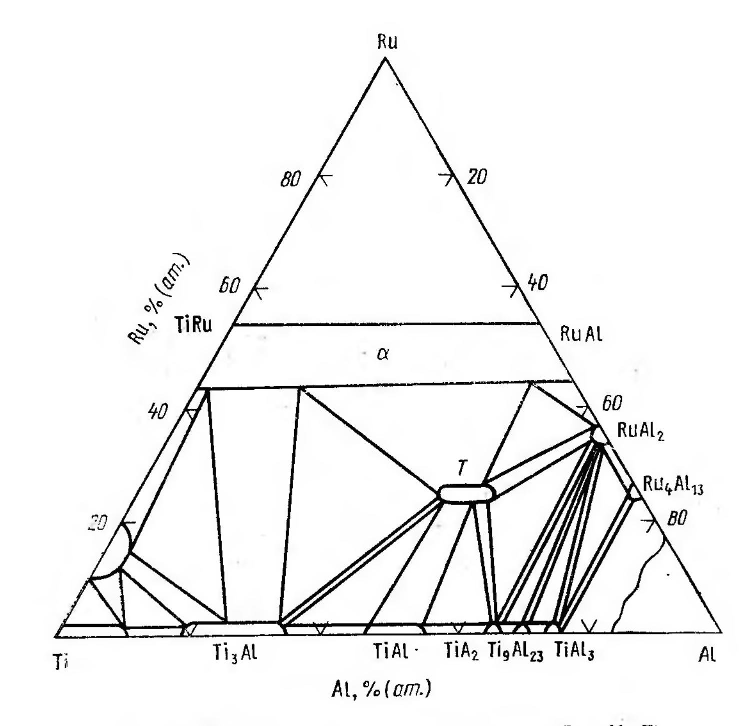


Рис. 5.270. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Ti

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах кислот и щелочей [340].

Ru—Al—Zr. В качестве исходных материалов использовали: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al марки Al999, иодидный Zr.

Сплавы готовили в дуговой печи; образцы с содержанием более 50 % (ат.) Ru гомогенизировали при 1500 °C в печи ТВВ-2 в течение 350 ч. Образцы, содержащие не более 80 % (ат.) Au, гомогенизировали при 1050 °C, 500 ч; образцы, содержащие более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 500 °C. Гомогенизированные образцы отжигали при 800 и 500 °C и затем закаливали в воду. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 800 и 500 °C в области, богатой Al (рис. 5.271). Найдено тройное соединение со структурой Th_6Mn_{23}, относящееся к классу *T*-фаз и имеющее состав $A_6B_7C_{16}$. Решетка соединения кубическая с периодом $a = 1{,}242$ нм.

Установлено, что в системе Ru—Al—Zr образуются тройные соединения: $Zr_3Ru_2Al_3$ и $ZrRuAl_8$. На основании данных физико-химического анализа показано, что разрез между соединениями ZrRu и RuAl является квазибинарным с непрерывной растворимостью; разрезы от $ZrAl_3$ к $RuAl_2$, Ru_4Al_{13}, $RuAl_6$ являются квазибинарными в твердом состоянии.

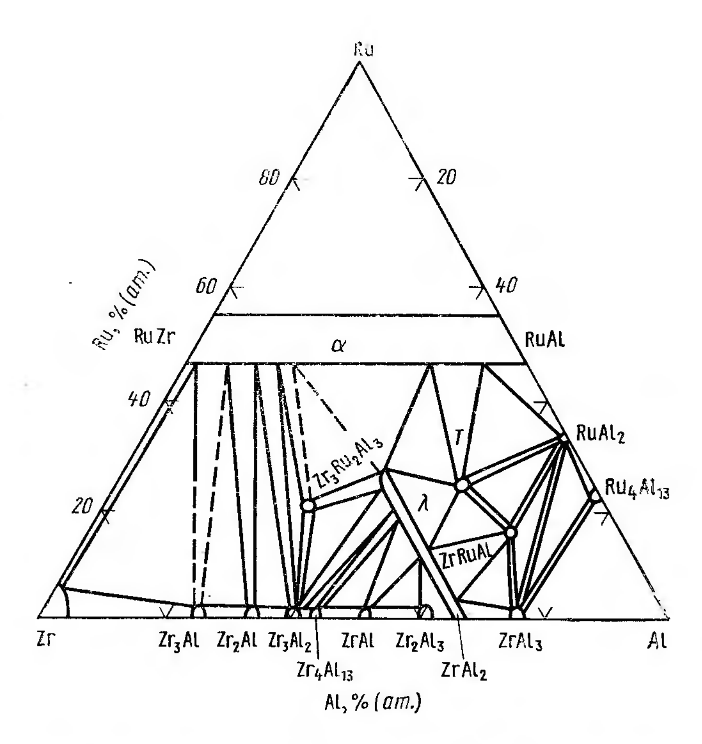


Рис. 5.271. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Zr при 600 °С

Исследована коррозионная стойкость в кислотных и щелочных растворах сплавов из областей, богатых Zr [340].

Ru—Al—Hf. В качестве исходных материалов использовали: Ru, аффинированный в порошке, 99,82 %, Al марки А1999, иодидный Hf.

Сплавы готовили в дуговой печи; образцы с содержанием более 50 % (ат.) Ru, гомогенизировали при 1500 °С в печи ТВВ-2 в течение 350 ч. Образцы, содержащие не более 80 % (ат.) Al, гомогенизировали при 1050 °С, 500 ч, образцы, содержащие более 80 % (ат.) Al, — при 500 °С. Гомогенизированные образцы отжигали под закалку при 800 и 500 °С и закаливали в воду. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 800 и 500 °С (рис. 5.272). Установлено наличие квазибинарного разреза с неограниченной растворимостью компонентов между соединениями HfRu и RuAl.

Показано, что разрезы между $HfAl_3$ и соединениями $RuAl_2$, Ru_4Al_{13} и $RuAl_6$ являются квазибинарными в твердом состоянии.

Исследована коррозионная стойкость в кислотных и щелочных растворах сплавов из областей, богатых Hf [340].

Ru—Sc—C. Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °С. Определен период решетки фазы $ScRu_3C_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,401 нм [574].

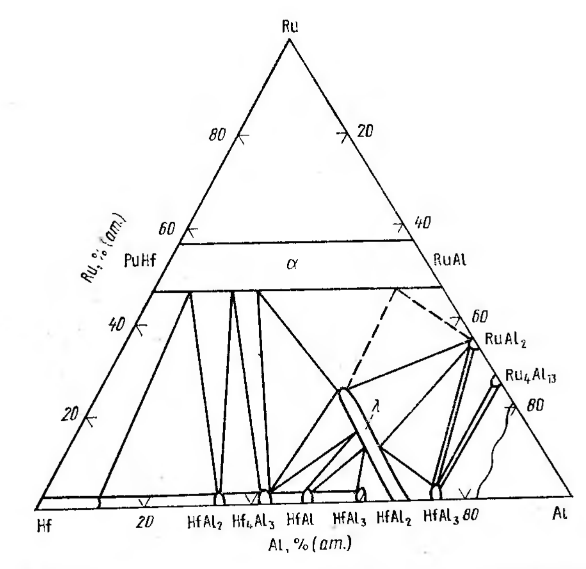


Рис. 5.272. Изотермическое сечение системы Ru—Al—Hf при 600 °С

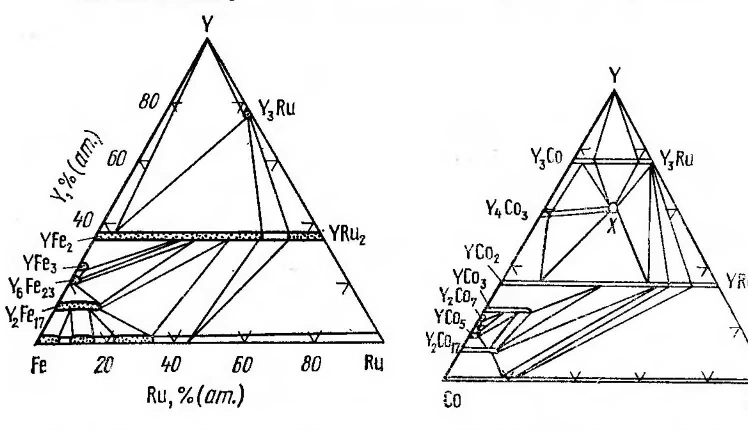


Рис. 5.273. Изотермическое сечение системы Ru—Y—Fe при 600 °С

Рис. 5.274. Изотермическое сечение системы Ru—Y—Co при 600 °С

Ru—Y—Zr. Исследовали сплав системы Ru—Zr—Y с содержанием 66,7 % (ат.) Ru, 22,2 % (ат.) Zr и 11,1 % (ат.) Y. Найдено тройное соединение, кристаллизующееся в структурном типе $MgZn_2$ [340].

Ru—Fe—Y. Для приготовления сплавов использовали: Ru 99,82 %, Y 99,63 %, Fe 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи и отжигали под закалку при 600 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением магнитных свойств сплавов.

Результаты исследования представлены в виде изотермы при 600 °C (рис. 5.273). Сечение характеризуется глубоко проникающими в тройную систему областями гомогенности соединений YRu_2, YFe_2, YFe_3, Y_2Fe_{17}. Соединения Y_6Fe_{27} и Y_3Ru практически не растворяют третьего компонента. Установлено, что разрез между фазами Лавеса YFe_2—YRu_2 в субсолидусной части является квазибарным с ограниченной взаимной растворимостью компонентов [340].

Ru—Co—Y. Для приготовления сплавов использовали: Ru 99,82 %, Y 99,63 %, Co 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи и отжигали при 600 °C с последующей закалкой в ледяную воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов. Были измерены магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение при 600 °C (рис. 5.274). Установлено образование тройной *X*-фазы, состав которой отвечает формуле Y_3CoRu. В тройную систему распространяются соединения Y_3Co, Y_3Ru, YCo_2 и др. В соединениях Y_4Co_3, Y_2Co_7, YCo_5 Ru практически не растворяется. Ниже линии солидуса фазы YCo_2 и YRu_2 образуют квазибинарный разрез с ограниченной растворимостью компонентов [340].

Ru—Y—Ni. Для приготовления сплавов использовали: Ru 99,82 %, Y 99,63 %, Ni 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи и отжигали при 600 °C с последующей закалкой в ледяную воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов. Были измерены магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы при 600 °C (рис. 5.275). Взаимодействие металлов сопровождается образованием новой тройной фазы *Z*. Ее состав отвечает формуле Y_3NiRu. Двойные соединения Y_3Ni, YNi, YNi_3, YNi_2, YRu_2, Y_2Ni_{17} распространяются в тройную систему. Двойные фазы Лавеса YNi_2 и YRu_2 образуют в субсолидусной части системы квазибинарный разрез с ограниченной растворимостью компонентов [340].

Ru—La—Th. Для соединения $Ru_2Th_xLa_{1-x}$ исследован *K*-захват [575].

Кубическое соединение $Ru_2Th_{0,85}La_{0,15}$ обладает сверхпроводящими свойствами и имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T = 4,8$ K [576].

Ru—Ce—Gd. Исследовано существование сверхпроводимости и ферромагнетизма в сплавах $(Ce_{1-x}Gd_x)Ru_2$ методом ЯМР ($0 \leqslant x \leqslant 0,176$) [577].

Ru—Ce—Tb. Исследованы сверхпроводниковые свойства твердых растворов $Ce_{1-x}Tb_xRu_2$, где $0,10 \leqslant x \leqslant 0,24$ [1].

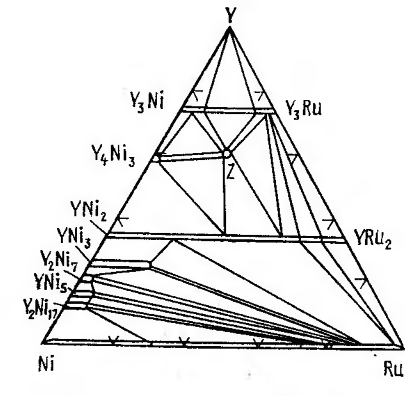
Ru—Ce—Dy. Исследованы сверхпроводниковые свойства твердых растворов $Ce_{1-x}Dy_xRu_2$, где $0,12 \leqslant x \leqslant 0,27$ [1].

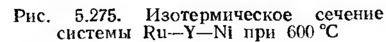
Ru—Ce—Ho. Исследованы сверхпроводниковые свойства твердых растворов $Ce_{1-x}Ho_xRu_2$, где $0,10 \leqslant x \leqslant 0,28$ [1].

Ru—Sm—Mn. В качестве исходных материалов были взяты металлы следующей чистоты: Sm 99,87 %, Mn электролитический, Ru 99,98 %.

Сплавы готовили плавкой в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку проводили с 600 °C в ледяную воду. Исследование вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, измерением твердости. Измерялись магнитные характеристики ряда сплавов.

[1] Пат. 1941313 (ФРГ), 1979.




Рис. 5.275. Изотермическое сечение системы Ru—Y—Ni при 600 °C

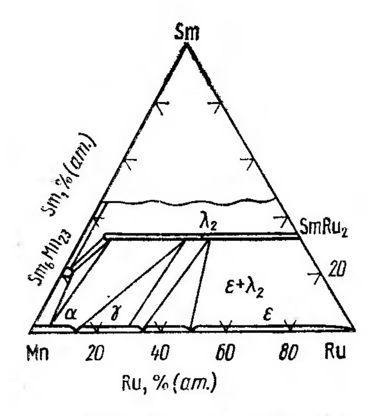


Рис. 5.276. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Mn при 600 °C

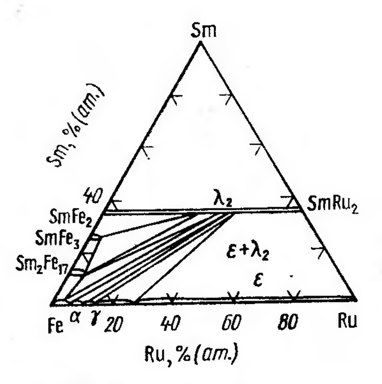


Рис. 5.277. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Fe при 600 °C

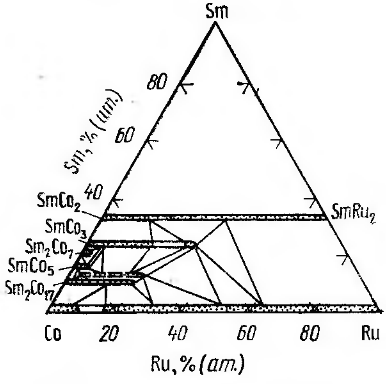


Рис. 5.278. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Co при 600 °C

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) Sm при 600 °C (рис. 5.276). Определены области распространения двойных фаз в тройную систему. Измерены температура перехода в парамагнитное состояние и магнитная восприимчивость соединений $SmMn_2$, $SmMn_3$, Mn_7Sm_2, Sm_6Fe_{23} и др. и изучено влияние Ru на их величину [340].

Ru—Sm—Fe. В качестве исходных использовали металлы чистотой: Sm 99,87 %, Ru 99,98 %, Fe 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку производили с 600 °C в ледяную воду. Исследование вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, измерением твердости. Измеряли магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) Sm при 600 °C (рис. 5.277). Изоструктурные фазы Лавеса $SmFe_2$ и $SmRu_2$ не-

Рис. 5.279. Изотермическое сечение системы Ru—Sm—Ni при 600 °С

прерывно взаимно растворяются, образуя квазибинарный разрез. Изучено влияние Ru на температуру перехода в парамагнитное состояние и магнитную восприимчивость двойных фаз Sm с Fe.

Исследована коррозионная стойкость тройных сплавов в растворах HCl, H_2SO_4 и NaOH [340].

Ru—Sm—Co. В качестве исходных использовали металлы чистотой: Sm 99,87 %, Ru 99,98 %, Co 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку проводили с 600 °С в ледяную воду. Исследование вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, измерением твердости. Измеряли магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) Sm при 600 °С (рис. 5.278). Взаимодействие металлов сопровождается образованием новой тройной фазы при 25 % (ат.) Sm, 30 % (ат.) Ru, 45 % (ат.) Co. Соединение относится к структурному типу $CeNi_3$ с периодами ячейки $a=0,516\pm0,005$, $c=1,675\pm0,005$ нм. Бинарные соединения $SmCo_2$ и $SmRu_2$ реагируют друг с другом, образуется квазибинарный в твердом состоянии разрез с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Изучено влияние Ru на температуру перехода в парамагнитное состояние и магнитную восприимчивость двойных фаз Sm с Co.

Исследована коррозионная стойкость тройных сплавов в растворах HCl, H_2SO_4 и NaOH [340].

Ru—Sm—Ni. В качестве исходных использовали металлы чистотой: Sm 99,87 %, Ru 99,98 %, Ni 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Гомогенизацию проводили по режимам, которые подбирали на основании температур плавления исходных компонентов и особенностей двойных диаграмм состояния. Закалку производили с 600 °С в ледяную воду. Исследования вели методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноспектрального анализов, измерением твердости. Исследовали магнитные характеристики ряда сплавов.

Построено изотермическое сечение системы до 33,3 % (ат.) при 600 °С (рис. 5.279). В системе образуется тройное соединение *Z*, имеющее достаточно широкую область гомогенности. Она простирается от 35 до 45 % (ат.) Ru вдоль изоконцентраты 25 % (ат.) Sm. Рассчитанные

периоды решетки равны $a=0,513\pm0,005$, $c=1,668\pm0,005$ нм. Структурный тип соединения $CeNi_3$. Металлиды $SmNi_2$ и $SmRu_2$ в субсолидусной части системы образуют квазибинарный разрез с непрерывной растворимостью. Изучено влияние Ru на температуру перехода в парамагнитное состояние и на магнитную восприимчивость двойных фаз Sm с Ni.

Исследована коррозионная стойкость тройных сплавов в растворах HCl, H_2SO_4 и NaOH [340].

Ru—Th—C. Использовались Th чистотой 99,61 %, Ru 99,9 %, а также спектрально чистый графит.

Сплавы выплавляли в дуговой печи, в атмосфере аргона, исследовали методами микроструктурного, рентгеновского анализов и рентгеноспектрального микроанализа.

Изучена структура и фазовый состав сплавов. Построено изотермическое сечение системы при 1200 °С. Обнаружены новые тройные фазы $Th_3Ru_4C_5$ с о. ц. к. решеткой, $a=1,078\pm0,1$ нм; $ThRu_3C_{1-x}$ ($0<x<0,1$). Эта фаза проиндицирована как кубическая типа Cu_3Au с заполненными пустотами ($a=0,421\pm0,2$ нм) и $ThRu_3C_{1,5}$ с неизвестной структурой [578].

Ru—U—Ti. Исследовали твердеющие и термически устойчивые сплавы U, легированные 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) Ti [340].

Исследовали коррозионную стойкость урановых сплавов, содержащих 0,25 % (по массе) Ru и 3 % (по массе) Ti в воде при 290 °С [570].

Ru—U—Zr. Исследовали твердеющие и термически устойчивые сплавы U с добавками 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) Zr [340].

Изучена коррозионная устойчивость уранового сплава с содержанием 20 % (по массе) Zr и 2 % (по массе) Ru в воде при 260—360 °С при сохранении постоянными кинетики превращения и отвердения при высокой температуре [340].

Ru—U—V. Исследовали твердеющие и термически устойчивые урановые сплавы, легированные 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) V [340].

Ru—U—Nb. Проводили измерения твердости и электросопротивления, дилатометрические и рентгенографические исследования уранового сплава с содержанием 8 % (по массе) Nb и 0,49 % (по массе) Ru в сравнении с другими тройными сплавами данной системы [340].

Ru—U—Cr. Получены твердеющие урановые сплавы с содержанием 0,05—1 % (по массе) Ru и 0,1—2 % (по массе) Cr [340].

Ru—U—Mo. Исследовали растворимость Mo в γ-U при добавке 8 % (ат.) Ru, а также растворимость Mo в соединениях Ru_4U_3 и Ru_3U_2.

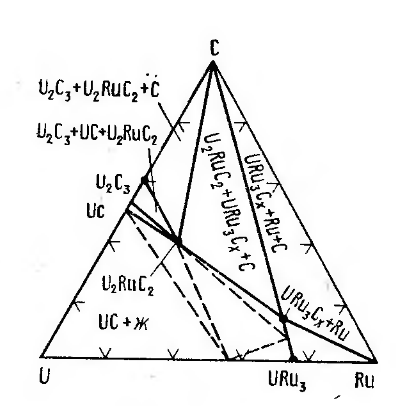
Изучали строение диаграммы состояния Ru—U—Mo в интервале температур 500—800 °С в области составов (Ru+Mo)<8 % (по массе) и при соотношении Ru : Mo=2 : 2,5.

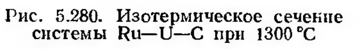
Исследовали влияние переходных элементов Cr, Nb, Re, Ru и Zr на стабилизацию γ-фазы в сплавах U с Mo.

Проводили микроструктурные исследования ряда сплавов данной системы. Показано, что высокостабильные сплавы получаются при закаливании с низких температур. Введение добавки 2 % (по массе) Ru к сплаву U с 7,5 % (по массе) Mo повышает его коррозионную стойкость в гидротермальных условиях при 260—360 °С [340].

Ru—U—Co. В системе при 714 °С и составе 5 % (ат.) Ru, 30 % (ат.) Co и 65 % (ат.) U найдена тройная эвтектика [340].

Ru—U—Ni. В системе установлено существование тройных фаз *C*-15 при 33,3 % (ат.) Ru и *C*-14 [579].




Рис. 5.280. Изотермическое сечение системы Ru—U—C при 1300 °С

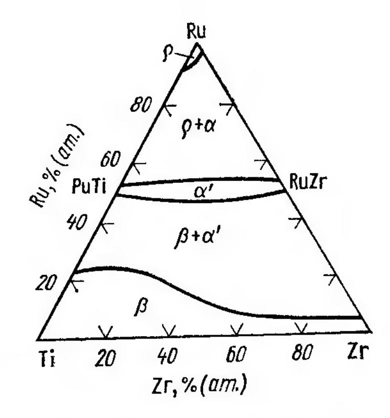


Рис. 5.281. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Zr при 1000 °С

Ru—U—C. Образцы 20 различных составов спрессовывали и сплавляли, а затем гомогенизировали в вакууме между 1300 и 1500 °С.

Исследование проводили металлографическим и рентгенографическим (по методу Дебая и Гинье) анализами.

Представлено изотермическое сечение системы при 1300 °С (рис. 5.280).

В системе образуются тройные промежуточные фазы: карбид, возникающий из бинарного соединения UC при увеличении содержания углерода, URu_3C_x и сложный карбид U_2RuC_2. Рентгенограмма сложного карбида проиндицирована как тетрагональная объемноцентрированная. При 1300 °С периоды решетки равны $a=0{,}3445\div0{,}3455$, $c=1{,}256\div$ $\div1{,}259$ нм, при более высокой температуре $c=1{,}252$ нм. В кубической гранецентрированной фазе URu_3 при 1300 °С могут заполняться октаэдрические пустоты до состава $\sim URu_3C_{0,7}$. Растворимость С в URu_3 при 1300 °С составляет 15 % (ат.) [580].

Ru—Ti—Zr. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru аффинированный 99,82 %, Ti 99,88 %, Zr 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при температурах 1500 и 1200 °С. Отжиг под закалку проводили при 1000 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости, микротвердости, электросопротивления и магнитной восприимчивости.

Установлен характер фазовых равновесий в литом, гомогенизированном и закаленном с 1000 °С состояниях (рис. 5.281). Показано, что разрез между изоструктурными фазами RuTi и RuZr является квазибинарным с неограниченной взаимной растворимостью. Разрез RuTi—RuZr является квазибинарным эвтектического типа. Температура эвтектики равна 1180±20 °С. Состав эвтектики: 20 % (ат.) Ru, 60 % (ат.) Ti, 20 % (ат.) Zr.

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl сплавов из области тройного твердого раствора [340].

Ru—Ti—Hf. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, Ti 99,88 %, Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при температурах 1500 и 1200 °С. Отжиг под закалку проводили при 1000 °С. Ис-

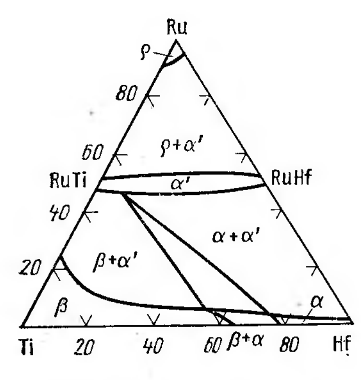


Рис. 5.282. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Hf при 1000 °С

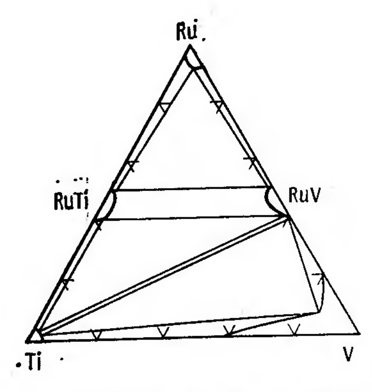


Рис. 5.283. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—V при 900 °С

следование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости, микротвердости, электросопротивления и магнитной восприимчивости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе в литом, гомогенизированном и закаленном с 1000 °С состояниях (рис. 5.282). Найдено, что разрез между изоструктурными (типа CsCl) фазами RuTi и RuHf является квазибинарным с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Разрез RuTi—Hf является квазибинарным эвтектического типа. Температура эвтектики 1650±20 °С. Состав эвтектики: 15 % (ат.) Ru, 15 % (ат.) Ti, 70 % (ат.) Hf.

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl сплавов из области тройного твердого раствора [340].

Ru—Ti—V. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, V 99,95 %, Ti 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Отжиг проводили в вакууме при 1500 и 900 °С с последующей закалкой в воду. Исследование выполнено методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и микротвердости.

Представлено изотермическое сечение системы при 900 °С (рис. 5.283). Двойные фазы RuV и RuTi образуют при взаимодействии двухфазную область [340].

Установлено, что в сплавах системы Ru—V—Ti образуются метастабильные фазы [581].

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl однофазных сплавов.

Ru—Pu—C. Использовали Pu, содержащий менее 0,2 % примесей, графит марки Е-9 с примесями менее 0,2 %, Ru 99,9 %.

Сплавы получали многократным расплавом в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона под давлением $0{,}3\cdot10^6$ Па и отжигали при высоких температурах с последующим охлаждением с печью. Исследование проводили методами химического и рентгеновского анализов, керамографии и микроэлектронной спектроскопии.

Представлен предположительный изотермический разрез системы при 800 °С. Найдено соединение Ru_3PuC (рис. 5.284) [611].

Ru—Ga—Ge. Образцы сплавов готовили путем прокаливания соответствующих смесей порошков в эвакуированных кварцевых ампулах.

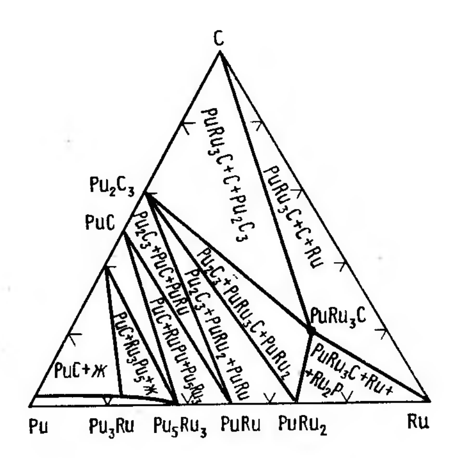


Рис. 5.284. Изотермическое сечение системы Ru—Pu—C при 800 °С

Рис. 5.285. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Nb при 1000 °С

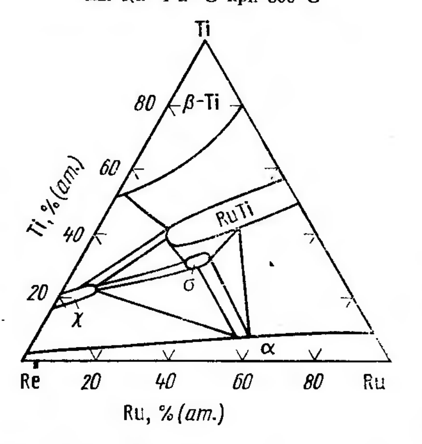


Рис 5.286. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Re при 1000 °С

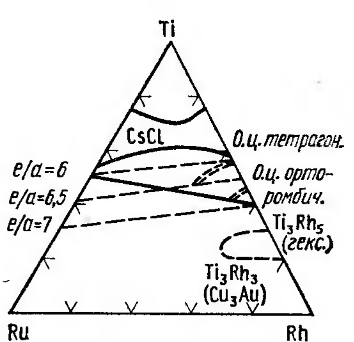


Рис. 5.287. Изотермическое сечение системы Ru—Ti—Rh

После 6-ч обработки при 1000 °С сплавы отжигали в течение 50 ч при 800 °С.

Изучали бинарные и тройные соединения Ru с Ga и Ge. Найдено, что соединение $RuGe_{1,5}$ относится к классу дефектных дигерманидов, соединение $RuGa_2$ (тип $TiSi_2$) свободно от дефектов.

При замещении одной части Ge на Ga получено соединение $Ru(Ga, Ge)_{2-x}$. В области сплавов с атомным соотношением Ga : Ge = =5 : 95 до Ga : Ge = 75 : 25 установлена псевдонепрерывность промежуточных фаз [582].

Ru—Ti—Nb. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов служили: Ru 99,82 %, Nb 99,6 %, Ti 99,88 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при 1600 °С и отжигали под закалку при 1050 °С. Исследование выполняли методами микроструктурного, термического, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости, капельным методом определяли температуру солидуса.

Построены диаграммы фазовых равновесий системы при 1600 и 1050 °С (рис. 5.285). Политермическое сечение от Nb до RuTi квазибинарное эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Разрез с постоянным содержанием 50 % (ат.) Ru квазибинарный с неограниченной растворимостью компонентов [340].

Исследовали влияние Ru на технологические свойства и проводимость сплавов Nb—Ti. Обсуждено влияние концентрации валентных электронов платиновых металлов — добавок на температуру β→α-превращения в сплавах Nb—Ti.

Ru—Ti—Re. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,82 %, Re 99,86 %, Ti 99,88 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали и закаливали с 1000 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. Определяли дефектность кристаллической структуры сплавов, имеющих решетку, с помощью метода гармонического анализа формы дифракционных линий.

Построено изотермическое сечение системы при 1000 °С (рис. 5.286). Обнаружена тройная σ-фаза в области состава: 30 % (ат.) Ru, 32,5 % (ат.) Re, 37,5 % (ат.) Ti. σ-фаза имеет структуру типа β-U. Она обладает большой твердостью и хрупкостью. В тройную систему глубоко проникают фазы $TiRe_{24}$ (χ-фаза) и RuTi.

Измерена магнитная восприимчивость ряда сплавов; исследована коррозионная стойкость сплавов в растворах HCl, H_2SO_4, NaOH [340].

Ru—Ti—Rh. Построена часть изотермического сечения системы Rh—Ru—Ti. Исследование проводили для рассмотрения вопроса об относительной устойчивости фаз типа CsCl в сплавах переходных металлов.

Структура типа CsCl расположена внутри фазового поля, ограниченного параллельными линиями постоянной электронной концентрации 6*e*/*a*. При более высокой электронной концентрации образуется структура, слегка искаженная тетрагонально, расположенная вдоль линии постоянной концентрации 6,5*e*/*a*. При дальнейшем повышении концентрации электронов появляется орторомбическая структура, *e*/*a*=6,7 (рис. 5.287) [583].

Ru—Ti—Ir. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов; была измерена температура плавления сплавов.

Приведены изотермические разрезы системы при 2000, 1700, 1400 °С [377].

Ru—Zr—Hf. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, Zr 99,9 %, Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при температурах 1500 и 1200 °С. Отжиг под закалку проводили при 1000 °С. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализов измерением твердости, микротвердости, электросопротивления и магнитной восприимчивости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе в литом, гомогенизированном и закаленном с 1000 °С состояниях (рис. 5.288). Найдено, что разрез между изоструктурными (типа CsCl) фазами RuZr и RuHf является квазибинарным с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Разрез RuZr—Hf является квазибинарным эвтекти-

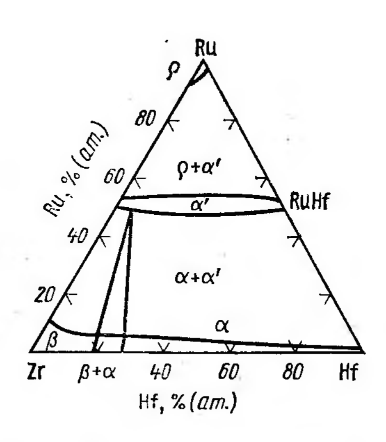


Рис. 5.288. Изотермическое сечение системы Ru—Zr—Hf при 1000 °С

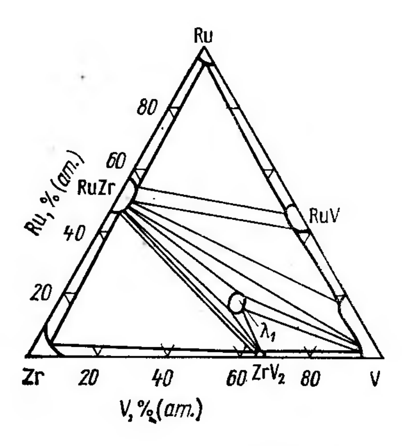


Рис. 5.289. Изотермическое сечение системы Ru—Zr—V

ческого типа. Температура эвтектики 1510±20 °С. Состав эвтектнки: 20 % (ат.) Ru, 20 % (ат.) Zr, 60 % (ат.) Hf.

Исследована коррозионная стойкость в 10 %-ной HCl сплавов из области тройного твердого раствора [340].

Ru—V—Zr. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %, V 99,95 %, Zr 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Гомогенизацию проводили в вакууме при 1500 н 990 °С. Закалку проводили в ледяную воду с 900 °С. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построено изотермическое сечение при 900 °С (рис. 5.289). Обнаружено тройное интерметаллическое соединение $ZrRu_{0,5}V_{1,5}$, относящееся к фазам Лавеса типа $MgZn_2$. Фаза имеет гексагональную решетку с периодами $a=0,520\div0,530$, $c=0,840\div0,853$ нм, $c/a=1,62$. Соединение образуется из жидкого состояния при высоких температурах, расположено на изоконцентрате 33,3 % (ат.) Zr, обладает значительной областью гомогенности. Соединения RuV и RuZr образуют прн взаимодействии двухфазную область.

Исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 10 %-ной HCl [340].

Ru—Zr—Nb. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов служили: Ru 99,82 %, Nb 99,6 %, Zr 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали при 1600 °С и отжигали под закалку при 1050 °С (рис. 5.290). Исследование выполнялось методами микроструктурного, термического, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измереннем твердости н микротвердости, капельным методом определяли температуру солидуса.

Построены днаграммы фазовых равновесий в системе при 1600 и 1050 °С. Политермическое сечение от Nb до соединения RuZr квазибинарное эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Разрез между соединениями RuZr и RuNb квазибинарный с неограниченной растворимостью компонентов [340].

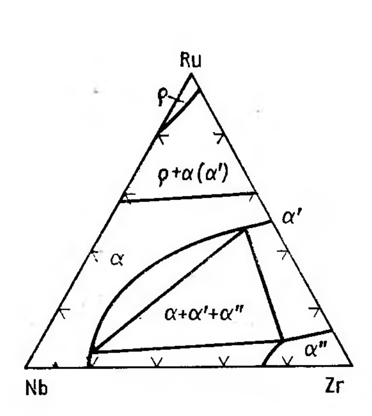


Рис. 5.290. Изотермическое сечение системы Ru—Zr—Nb

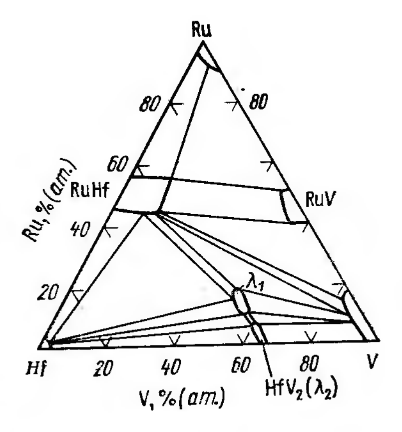


Рис. 5.291. Изотермическое сечение системы Ru—Hf—V прн 900 °С

Ru—Zr—Mo. Исследовали некоторые сплавы системы Ru—Mo—Zr. Установлено существование фазы RuMoZr со структурой типа CsCl, встречающейся также в системе Ru—O—Mo—Zr [340].

Ru—Zr—N. Для получения сплавов использовали порошки Zr ($O_2<1$ %) и нитрида рутения.

Полученную холодным прессованием смесь порошков прокаливали в высоком вакууме $1,5\cdot10^{-2}$ Па при 1400—1600 °С.

Получена тройная фаза $Zr_4Ru_2N_x$, структура которой соответствует Ti_2N ($E9_3$) — тнпу с частично заполненными азотом октаэдрическимн пустотами. Октаэдрические пустоты заполнены полностью при $x=1,5$ ($Zr_4Ru_2N_{1,5}$). Чаще всего наблюдается заполнение при $x=1$. Период решетки $a=1,230$ нм [584].

Ru—Hf—V. Чнстоты металлов, нспользованных для приготовления сплавов: Ru 99,82 %, V 99,95 %, Hf 99,92 %.

Сплавы готовили в дуговой печн в атмосфере очищенного гелия. Отжигали в вакууме при 1500 и 900 °С с закалкой в воду. Исследовали методами мнкроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и мнкротвердости.

Построено изотермическое сечение системы при 900 °С (рис. 5.291). Обнаружено тройное интерметаллическое соединение $HfRu_{0,3-0,6}V_{1,7-1,4}$ с областью гомогенности, расположенной вдоль изоконцентраты 33,3 % (ат.) Hf. Соединение относится к фазам Лавеса со структурой $MgZn_2$ и периодами $a=0,321$, $c=0,843$ нм, $c/a=1,62$. Установлена квазибинарность разреза RuV—RuHf с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

Исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 10 %-ной HCl [340].

Ru—Hf—Nb. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов служилн: Ru 99,82 %, Nb 99,6 %, Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизнровали при 1600 и отжигали при 1050 °С под закалку. Исследование выполняли методами микроструктурного, термического, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости, капельным методом определяли температуру солидуса.

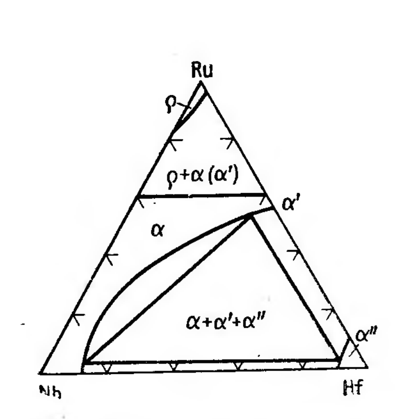


Рис. 5.292. Изотермическое сечение системы Ru—Hf—Nb

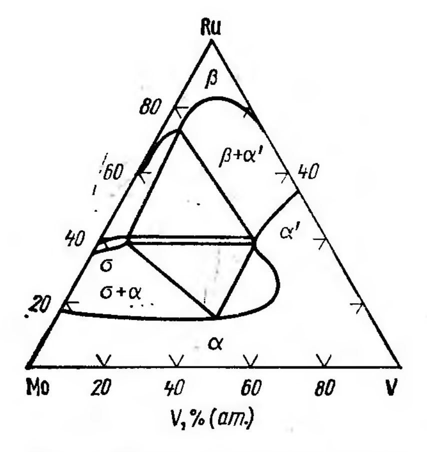


Рис. 5.293. Изотермическое сечение системы Ru—V—Mo при 1500 °C

Построены диаграммы фазовых равновесий в системе при 1600 и 1050 °C (рис. 5.292). Политермическое сечение от Nb до соединения RuHf — квазибинарное эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Разрез между соединениями RuNb и RuHf квазибинарный с неограниченной растворимостью компонентов [340].

Ru—Hf—Ni. Исследовалась область диаграммы состояния, в которой обнаружена тройная фаза $Hf_{0,67}Ni_{0,23}Ru_{0,1}$, относящаяся к структурному типу Fe_3W_3C, изоморфному Ti_2Ni. Период решетки фазы $a = 1{,}2173 \pm 0{,}0001$ нм. Соединение обладает сверхпроводящими свойствами. Его $T_K = 1{,}02$ K [585, 586].

Ru—Sn—Fe. Сплав был получен методом порошковой металлургии. С целью изучения системы сверхтонких полей в ферромагнитных сплавах Гейслера исследовали соединение Ru_2FeSn с кубической решеткой, найденное с помощью рентгеноспектрального метода $\theta_C = 593 \pm 5$ K [587].

Ru—V—Mo. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,92 %, Mo 99,96 %, V 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, термообрабатывали при 1500 и 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1500 и 1000 °C (рис. 5.293). Их строение определяется проникновением в систему областей твердых растворов на основе исходных компонентов и двойных соединений.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах соляной и серной кислот.

Измерены сверхпроводящие характеристики сплавов из области σ-фазы [340].

Ru—V—Fe. Проводили магнитные исследования сплавов, содержащих 1 % (ат.) Ru, 50—67 % (ат.) V, 33—50 % (ат.) Fe. Установлено, что в широкой концентрационной области локализованный магнитный момент сплавов, содержащих 1 % (ат.) Fe, противоположен данным о чистых Ru и V [588].

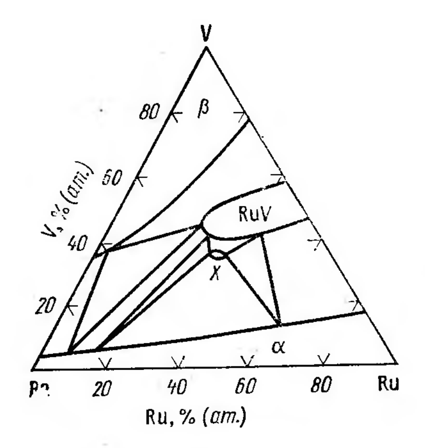


Рис. 5.294. Изотермическое сечение системы Ru—V—Re

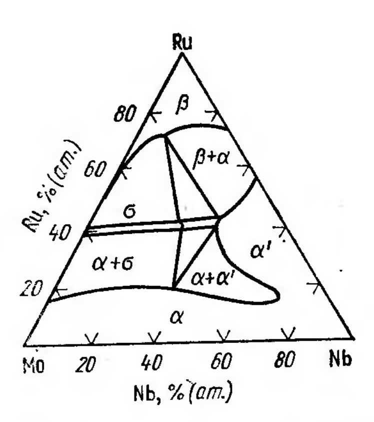


Рис. 5.295. Изотермическое сечение системы Ru—Nb—Mo

Ru—Nb—Ta. Для приготовления сплавов использовали: Nb и Ta 99,7 %, Ru 99,91 %.

Сплавы готовили методом дуговой плавки в атмосфере аргона, гомогенизировали при 1500 °C в течение 10 ч и отжигали при 800 °C в кварцевых ампулах в течение 900 ч. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и электросопротивления.

Систему изучали по разрезам Ta—NbRu и NbRu—TaRu. Исследование взаимодействия Ta с соединением NbRu показало непрерывную взаимную растворимость компонентов. Твердость отожженных образцов изменяется с образованием пологого максимума. Визуальным наблюдением начала оплавления гомогенизированных образцов определена линия солидуса до 50 % (ат.) Ta.

Исследование сплавов системы NbRu—TaRu подтвердило непрерывную взаимную растворимость соединений. Определена линия солидуса [1].

Ru—V—Re. Исходными для приготовления сплавов служили материалы чистотой: Ru 99,82 %, Re 99,86 %, V 99,96 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, гомогенизировали и закаливали с 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. Методом гармонического анализа формы дифракционных линий определяли дефектность кристаллической структуры сплавов, имеющих о. ц. к. решетку.

Построено изотермическое сечение системы при 1000 °C (рис. 5.294). Обнаружена тройная *X*-фаза в области составов 35 % (ат.) Re, 32,5 % (ат.) Ru, 32,5 % (ат.) V. Фаза обладает большой твердостью и хрупкостью.

Измерена магнитная восприимчивость ряда сплавов; исследована коррозионная стойкость сплавов системы в растворах HCl, H_2SO_4 и NaOH [340].

[1] *Нестерова О. П.* О характере взаимодействия рутения с ниобием и танталом: Автореф. канд. дис. М., 1965.

Ru—Nb—Mo. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,92 %, Mo 99,96%, Nb 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, термообрабатывали при 1500 и 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1500 и 1000 °C (рис. 5.295). Их строение определяется проникновением в систему областей твердых растворов на основе исходных компонентов и двойных соединений.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах соляной и серной кислот, а также жаростойкость на воздухе при 600 °C. Изучены механические свойства Nb, легированного Ru и Mo. Измерены сверхпроводящие характеристики сплавов в области σ-фазы [340].

Ru—Nb—Ni. Исследовали некоторые сплавы этой системы. Для сплава с 67,5 % (ат.) Ni, 10 % (ат.) Ru, остальное Nb найдена неупорядоченная гексагональная структура; $a=0{,}2617$, $c=0{,}4256$ нм [340].

Ru—Nb—N. На основе экспериментальных данных проведен термодинамический расчет растворимости N в α-твердом растворе систем Nb—Re и Nb—Ru при двухфазном (α+газ) и трехфазном α+β+газ равновесии (где β — Nb_2N) [589].

Ru—Nb—O. Использовали Nb листовой, содержащий 0,02 % C, 0,03 % O_2, 0,03 % N и 0,15 % Ta.

Сплавы Nb с Ru готовили в дуговой печи. Образцы сплавов определенной массы нагревали в кварцевой трубке в вакууме, а затем трубку заполняли кислородом и проводили нагрев до достижения равновесия кислорода в оксидной пленке на поверхности сплава и в насыщенном твердом растворе кислорода в сплаве. После выдержки образцы закаливали. Оксидную пленку удаляли травлением в смеси 5 г HNO_3 и 1 г HF. Содержание O_2 определяли по методу вакуумного сжигания образца.

Приведен график растворимости O_2 в сплавах Nb—Ru при 1000 °C. Растворимость O_2 в Nb уменьшается с увеличением содержания Ru и становится примерно равной нулю при 25 % (ат.) Ru [590].

Ru—Ta—Mo. Исходными для приготовления сплавов служили материалы чистотой: Ru 99,92 %, Mo 99,96 %, Ta 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, термообрабатывали при 1500 и 1000 °C. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1500 и 1000 °C (рис. 5.296). Их строение определяется проникновением в систему областей твердых растворов на основе исходных компонентов и двойных соединений.

Исследована коррозионная стойкость ряда сплавов в растворах соляной и серной кислот. Измерены сверхпроводящие характеристики сплавов в области σ-фазы [1].

Ru—Ta—W. Танталовые сплавы с 10—20 % (ат.) W и 2 % (ат.) Ru при высоких температурах обладают хорошими прочностными свойствами, но малопластичны. Исследовали предел прочности, предел текучести, продольную деформацию и уменьшение поперечного сечения при нормальной температуре, а также между 800 и 1600 °C. Для сплава с 5 % (ат.) W и 2,5 % (ат.) Ru обнаружены при 1950 °C повышение

[1] *Кабанов С. В.* Исследование структуры и свойств сплавов систем молибден—рутений—ванадий (ниобий, тантал): Автореф. канд. дис. М., 1979.

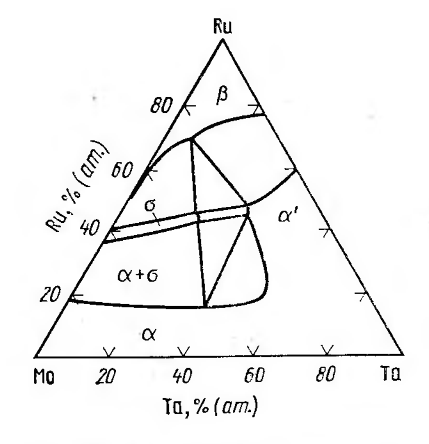


Рис. 5.296. Изотермическое сечение системы Ru—Ta—Mo при 1500 °C

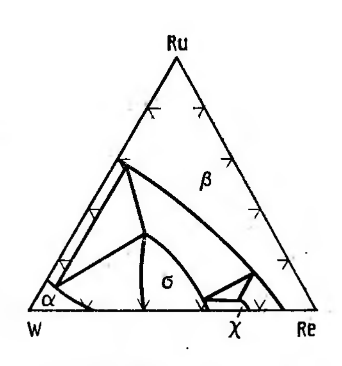


Рис. 5.297. Изотермическое сечение системы Ru—W—Re

прочности по сравнению с чистым Ta и ухудшение пластичных свойств при низких температурах [591].

Ru—Bi—Se. Синтезировано соединение RuBiSe типа арсенопирита с моноклинной структурой. Синтез проводили под давлением $4{,}5\cdot10^6$—$4{,}6\cdot10^6$ Па [592].

Ru—Cr—Mo. Исследована пластичность сплава 75 Cr—(0—25) Ru—0,25 Mo % (ат.), приготовленного в дуговой печи. Найдено, что пластичность понижается не менее чем на 50 % после прессования на холоду. С ростом содержания в сплаве Mo пластичность также понижается [340].

Ru—Cr—Co. Температура перехода из хрупкого в пластичное состояние для сплава 7 Ru—12,8 Co—Cr % (ат.) равна 450 °C [340]. Найдено, что сплавы состава 35,5—36 % (ат.) Ru, 38—38,5 % (ат.) Co и 26 % (ат.) Cr хорошо деформируются и обладают высокой коррозионной стойкостью [340, 593].

Ru—Mo—B. Исследовали некоторые сплавы системы. Найдено тройное соединение $Ru_{0,5}Mo_{0,5}B$ со структурой типа FeB и периодами $a=0{,}595$, $b=0{,}303$, $c=0{,}445$ нм. Плотность $7{,}74\cdot10^3$ кг/м³ [340].

Ru—Mo—C. Проводили исследование влияния Ru на ковкость поликристаллического Mo, содержащего C. Исследования проводили на рекристаллизованных образцах (проволока диаметром в 1 мм) испытанием на растяжение. Размер зерна был в пределах 0,013—0,3 мм. Измерения проводили при температурах 76, 25 и 100 °C и скорости растяжения от 10^{-4} до 10^{-1} с$^{-1}$ [594].

Ru—W—Re. Диаграмма состояния системы построена во всем концентрационном интервале. Представлен изотермический разрез при 1500 °C (рис. 5.297). Установлена широкая область существования твердых растворов на основе системы Ru—Re и σ-фаза [377].

Ru—W—Co. Изучены сплавы с содержанием от 90 % (по массе) W и выше с постоянным соотношением Co : Ru=1,5 : 1. Сплавы имеют трехфазную структуру, они пористы и легки [595].

Ru—W—Ni. Получен сплав состава 75 % (по массе) Ru, 5 % (по массе) Ni и 20 % (по массе) W, обладающий большой твердостью и высокой устойчивостью к истиранию, используемый для наконечников перьев.

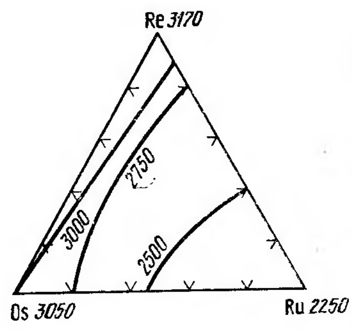


Рис. 5.298. Проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник системы Ru—Re—Os

Описано получение методом порошковой металлургии двухфазного сплава, обладающего хорошей пластичностью при 1560 °С, состава: 4 % (ат.) Ru, 6 % (ат.) Ni, остальное W [570].

Ru—W—B. Исследовали некоторые сплавы системы. Найдено тройное соединение $Ru_{0,5}W_{0,5}B$ со структурой типа FeB и периодами a=0,597, b=0,303, c=0,445 нм [340].

Ru—Re—Os. При исследовании были использованы порошки Os и Ru с содержанием примесей: 0,01 % Pt, Ir, Rh, до 0,001 % Al, Pb, Si, Fe, Ni, Cu; порошок Re, содержащий 0,0197 % K, 0,009 % Fe, 0,0082 % Ca, 0,005 % Mo, 0,001 % Al, Ni, Cu, 0,0005 % Na.

Порошки металлов смешивали и спрессовывали в брикеты при давлении $6 \cdot 10^9$ Па, брикеты спекали в вакууме при 1700 °С для дегазации, а затем плавили в дуговой печи. Исследование проводили методами металлографического и рентгеновского анализов, измерением температуры плавления и твердости.

Приведены изотермы поверхности солидуса системы (рис. 5.298). Компоненты образуют непрерывный ряд жидких и твердых растворов. Все сплавы имеют гексагональную кристаллическую решетку. Твердость тройных сплавов возрастает по мере уменьшения содержания Re в сплавах. Максимальная твердость 700 МН/м² обнаружена у сплава, содержащего 60 % (ат.) Os, 20 % (ат.) Re, 20 % (ат.) Ru [596].

Ru—Fe—Co. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,96 %, Fe в Co 99,98 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 1200 и 1000 °С с последующей закалкой, исследовали методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1200 и 1000 °С и дан общий вид строения тройной диаграммы. Система содержит обширные области твердых растворов на основе исходных компонентов. С помощью метода математического планирования эксперимента построены поверхности и изопараметрические линии периодов решетки тройного твердого раствора на основе Ru.

Проведено измерение магнитных характеристик сплавов (магнитной восприимчивости и точек Кюри) и исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 11 %-ном растворе HCl [340].

Ru—Fe—Ni. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,96 %, Fe и Ni 99,98 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 1200 и 1000 °С с последующей закалкой, исследовали методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1200 и 1000 °С и дан общий вид тройной диаграммы. Система содержит обширные области твердых растворов на основе исходных компонентов. С помощью метода математического планирования эксперимента построены поверхности и изопараметрические линии периодов решетки тройного твердого раствора на основе Ru.

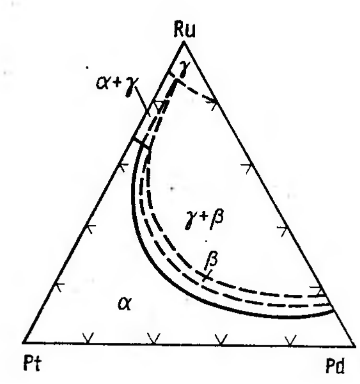


Рис. 5.299. Изотермическое сечение системы Ru—Pd—Pt

Рис. 5.300. Изотермическое сечение системы Os—U—C

Проведено измерение магнитных характеристик сплавов (магнитной восприимчивости и точек Кюри) и исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 11 %-ном растворе HCl [340].

Ru—Fe—Pd. Исследовано влияние давления на магнитную восприимчивость сплавов Ru и Pd с Fe [597].

Ru—Co—Ni. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ru 99,96 %, Co и Ni 99,98 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 1200 и 1000 °С с последующей закалкой, исследовали методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1200 и 1000 °С и дан общий вид тройной диаграммы. Система содержит обширные области твердых растворов на основе исходных компонентов. С помощью метода математического планирования эксперимента построены поверхности и изопараметрические линии периодов решетки тройного твердого раствора на основе Ru.

Проведено измерение магнитных характеристик сплавов и исследована коррозионная стойкость однофазных сплавов в 11 %-ном растворе HCl [340].

Ru—Pd—Pt. Сплавы готовили с содержанием компонентов, соответствующим разрезам, параллельным стороне Pt—Pd, с постоянным содержанием 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 % Ru. Сплавы исследовали после закалки 1400 °С и после отжига методом микроструктурного анализа, измерением твердости, электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления и т. э. д. с.

Диаграмма состояния представлена в виде изотермических сечений при 1400 °С и при комнатной температуре (рис. 5.299)[1].

Ru—Pd—Pt. Исследование отожженных при 1400 °С сплавов методами микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости пока-

[1] *Полякова Р. С.* Диаграммы состояния систем палладий—рутений и платина—палладий—рутений: Автореф. канд. дис. М., 1956.

зало, что изотермическое сечение при 1400 °C характеризуется простым замыканием двухфазных областей систем Pd—Ru и Pt—Ru [598].

Ru—Rh—Ir. Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены графическим и аналитическим методами [598].

Ru—Rh—Pd. Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены графическим и аналитическим методами [598].

Ru—Rh—Pt. Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены в графическом и аналитическом видах [598].

Ru—Pt—Ir. Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены графическим и аналитическим способами [598].

Os—La—B. Исследовано соединение $LaOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

Os—Ce—B. Исследовано соединение $CeOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

Os—Pr—B. Исследовано соединение $PrOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

Os—Nd—B. Исследовано соединение $NdOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

Os—Sm—B. Исследовано соединение $SmOs_4B_4$ со структурой типа $NdCo_4B_4$ [599].

Os—U—C. Для приготовления сплавов использовали UC, содержащий 4,77 % C, 0,04 % O_2, <0,001 % N_2, урановую стружку с 0,12 % O_2, 0,012 % N_2, 0,0053 % C, Os 99,9 %, спектрально чистый графит.

Пятнадцать образцов различного состава готовили из компонентов прессованием вхолостую с последующим расплавлением в дуговой печи в атмосфере аргона, а затем гомогенизировали при 1500 °C в высоком вакууме. Исследование проводили методами рентгеновского и микроскопического анализов.

Представлен изотермический разрез системы при 1500 °C (рис. 5.300). При составе 40 % (ат.) U, 20 % (ат.) Os и 40 % (ат.) C найдено соединение U_2OsC_2, имеющее тетрагональную решетку с периодами a=0,3461±0,2, c=1,259±0,3 нм. В трехфазной области U_2OsC_2+Os+C найдено отклонение от тетрагональной симметрии, выражающееся в орторомбическом искажении (a=0,3526, c=1,2641 нм) [600].

Os—Mo—W. Были использованы: W с содержанием примесей 0,002 % Fe, 0,001 % Al; (0,001—0,002) % Si, 0,001 % (Mg+Cu), (0,001—0,002) % Mo, 0,0005 % O_2, 0,0005 % N_2, 0,0005 % H_2, (0,002—0,004) C; Mo с содержанием примесей 0,01 % Cr, 0,001 % Fe, 0,003 % Al, 0,005 % Mg, 0,003 % Cu, 0,005 Mn, 0,008 % Si; Os чистотой 99,99 %.

Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом, гомогенизировали в высокочастотной печи при температурах, близких к солидусу, закаливали в жидком олове.

Построено изотермическое сечение системы при 2375 °C (рис. 5.301). В системе существуют широкие области твердых растворов на основе

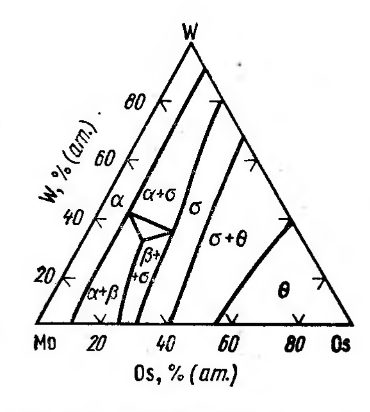


Рис. 5.301. Изотермическое сечение системы Os—Mo—W

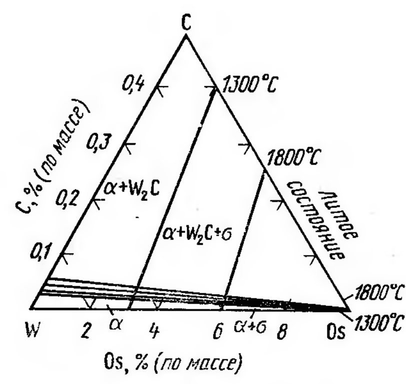


Рис. 5.302. Изотермическое сечение системы Os—W—C

компонентов и σ-фазы. Приведены также изотермы при 2000 и 1600 °C. При этих температурах в тройную систему распространяются области, содержащие двойное соединение Mo_3Os [601].

Os—Mo—B. В системе исследовано соединение $Os_{23}Mo_{10}B_{67}$ со структурой типа ReB_2 и периодами решетки a=0,290, c=0,744 нм, c/a=2,55. Плотность $11{,}15\cdot10^3$ кг/м³ [9].

Os—W—Re. В системе были исследованы свойства тройных сплавов 5W—(0—3)Re—Os и 26W—(0—11)Re—Os. Сплавы W — 5 % Re и W — 26 % Re, содержащие до 1,7 % Os, имеют однофазную структуру α-твердого раствора. Сплавы W—26 % Re, содержащие >1,7 % Os, имеют двухфазную (α+σ)-структуру. Эти сплавы подвержены термическому старению и деформационному двойникованию при комнатной температуре [9].

Os—W—B. В системе исследовано соединение $Os_{23}W_{10}B_{67}$ со структурой типа ReB_2 и периодами решетки a=0,291, c=0,749 нм, c/a=2,575. Плотность 12670 кг/м³ [377].

Os—W—C. При проведении работы использовали: W монокристаллический плазменной плавки с содержанием примесей 0,002 % C, 0,0001 % H_2, 0,001 % O_2; W металлокерамический; Os чистотой 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Углерод вводили в виде WC. Сплавы исследовали в литом состоянии после закалки и отжига при 1800 °C 50 ч и 1300 °C 150 ч. Исследования проводили методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения системы при 1800 и 1300 °C (рис. 5.302) — вольфрамовый угол с изотермами растворимости C и Os в W [602].

Rh—Ag—Dy. Исходными для приготовления сплавов служили металлы следующей чистоты: Ag 99,9 %, Rh 99,96 %, Dy 99,7 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия, гомогенизировали при 600 °C и закаливали в воде. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Представлено изотермическое сечение системы при 600 °C (рис. 5.303). Обнаружена новая тройная фаза *F* при составе 49Ag—26Rh—

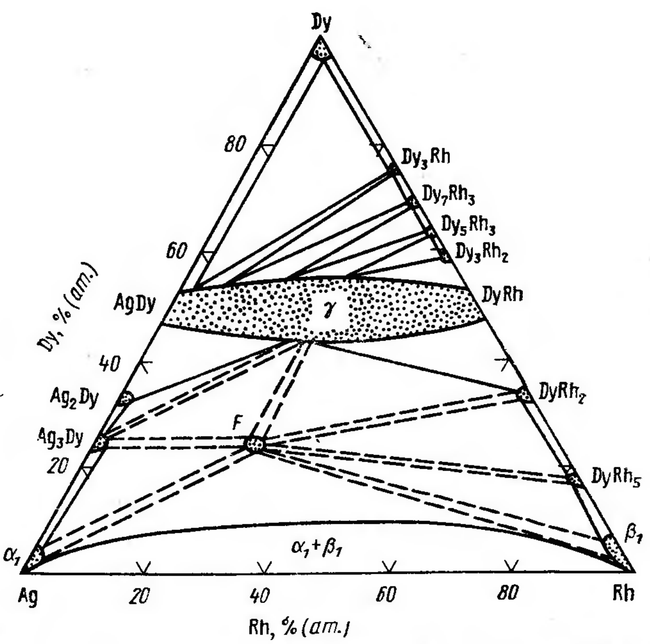


Рис. 5.303. Изотермическое сечение системы Rh—Ag—Dy при 600 °С

25Dy, % (ат.). Соединения AgDy и RhDy, имеющие кристаллическую структуру типа CsCl, образуют квазибинарный разрез с неограниченной взаимной растворимостью. При содержании в сплавах менее 10 % (ат.) Dy отмечено наличие несмешиваемости компонентов [603].

Rh—Ag—Pd. При приготовлении сплавов использовали Pd, Rh и Ag, содержащие не более 0,01 % примесей.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундизовых тиглях под слоем плавленой буры, отжигали при температурах 1200 °С (из областей, богатых Rh и Pd) и 800 °С. Время выдержки под закалку в воду составило 24 ч. Исследование проводили методами микроструктурного анализа, измерением твердости, временного сопротивления на разрыв, удлинения, удельного электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления и интегральной т. э. д. с.

Приведена фазовая диаграмма равновесия системы (рис. 5.304) [266].

Rh—Au—Pd. Металлическое Au, полученное восстановлением этиловым спиртом, аффинированные Pd и Rh, содержащие 0,01 % примесей.

Сплавы приготовляли расплавлением в высокочастотной печи в корундизовых тиглях под слоем плавленой буры. Исследование проводили методами микроструктурного анализа, измерением твердости, механических и электрических свойств.

Построена диаграмма равновесия системы. Система характеризуется широкой областью несмешиваемости в жидком состоянии, расположенной в золотом углу концентрационного треугольника (рис. 5.305).

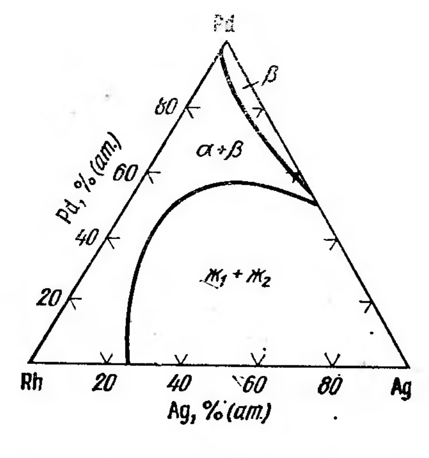


Рис. 5.304. Изотермическое сечение системы Rh—Ag—Pd

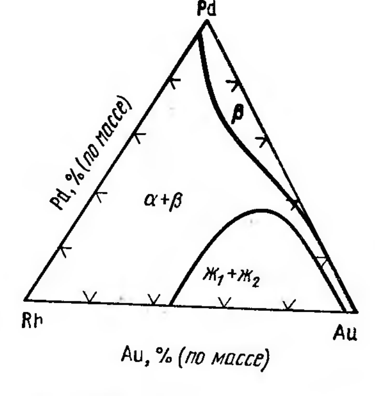


Рис. 5.305. Изотермическое сечение системы Rh—Au—Pd

При легировании сплавов Pd—Au до 1 % Rh наблюдается значительное их упрочнение [604].

Rh—Au—Pt. При исследовании использовали металлы высокой чистоты.

Сплавы изготовляли в дуговой печи с вольфрамовым электродом. Исследование выполняли методами микроструктурного, рентгеновского и термического анализов. Сплавы отжигали при 600—800 °С в течение 36000 ч.

Построен изотермический разрез системы при 800 °С. Области существования тройных твердых растворов на основе Au и двойных сплавов Rh—Pt весьма узки [605].

Rh—Al—Nb. Исследование системы проводили методом рентгеновского анализа.

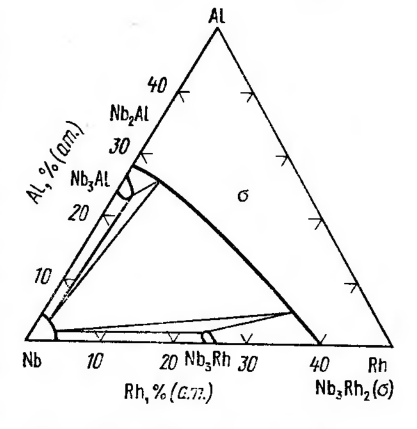


Рис. 5.306. Изотермическое сечение системы Rh—Al—Nb при 925 °С

Построен изотермический разрез системы при 925 °С (рис. 5.306). Периоды решетки σ-фазы возрастают от a=0,977, c=0,505 нм, c/a=0,517 для Nb_3Rh_2 до a=0,985, c=0,516 нм, c/a=0,524 для сплава $Nb_{25}Rh_{10}Al_{25}$ [606].

Rh—Sc—B. Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °С. Определен период решетки фазы $ScRh_3B_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,407 нм [607].

Rh—Sc—C. Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °С. Определен период решетки фазы $ScRh_3C_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,401 нм [607].

Rh—Sc—Si. Образцы плавили в дуговой печи в атмосфере аргона при давлении 10^6 Па. Потери составляли менее 1 %. Образцы в квар-

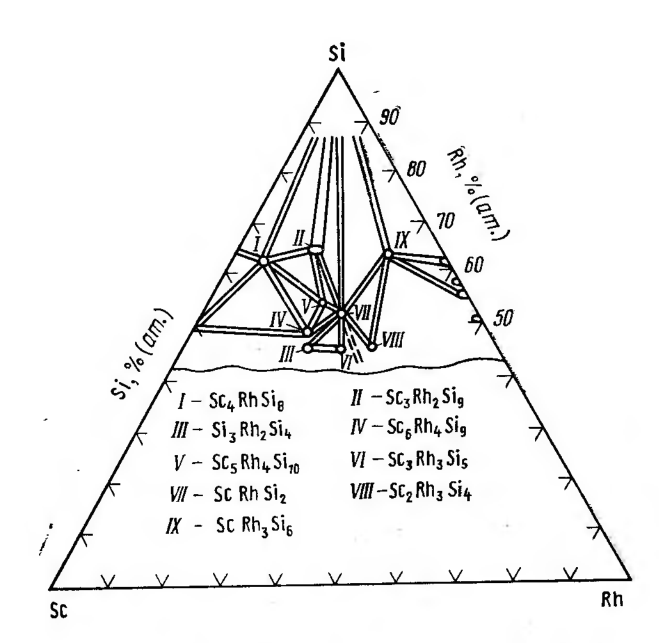


Рис. 5.307. Изотермическое сечение системы Rh—Sc—Si

цевых ампулах подвергали закалке в воду. Исследование проводили методами рентгенофазового, микроструктурного и локального рентгеноспектрального анализов, измерением сверхпроводимости.

Построена частная диаграмма состояния системы при 1000 °С (рис. 5.307). Найдены тройные интерметаллические соединения: $Rh_4Si_{10}Sc_5$ с тетрагональной решеткой и периодами $a=1{,}233$, $c=0{,}403$ нм, а также $RhSi_2Sc$, имеющее орторомбическую решетку с периодами $a=0{,}630$, $b=0{,}954$, $c=0{,}403$ нм [609].

Rh—Th—C. Использовали: Th, содержащий 0,3 % O, 0,09 % N; Rh 99,9 %, а также спектрально чистый графит.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере аргона, исследовали с помощью методов микроструктурного и рентгеновского анализов и рентгеноспектрального микроанализа.

Изучена структура и фазовый состав сплавов. Построено изотермическое сечение системы при 1200 °С. Обнаружено тройное соединение $Rh_3ThC_{0,3}$ с неизвестной структурой [578].

Rh—U—C. В работе использовали: U, содержащий 0,012 % O, 0,012 % N, 0,0053 % C; Rh чистотой более 99,9 %, UC с 4,47 % C; 0,04 % O и 0,001 % N; спектрально чистый графит.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной среде, отжигали в вакууме при 1500 и 1300 °С в течение 68 и 63 ч соответственно. Исследовали методами микроструктурного и рентгеновского анализов.

Построено изотермическое сечение системы при 1300 °С, найдена тройная фаза U_2RhC_2 (рис. 5.308) [610].

Rh—Pu—C. Для проведения исследования использовали Pu, содержащий менее 0,2 % примесей, графит марки ЕУ-9 с примесями менее 0,2 %, Rh 99,9 %.

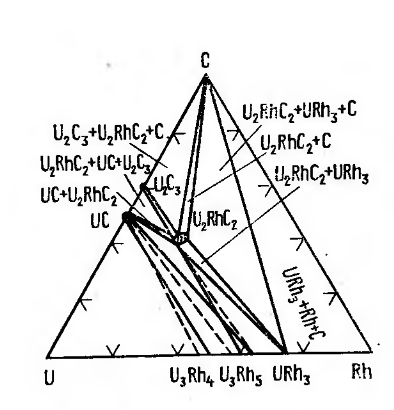


Рис. 5.308. Изотермическое сечение системы Rh—U—C

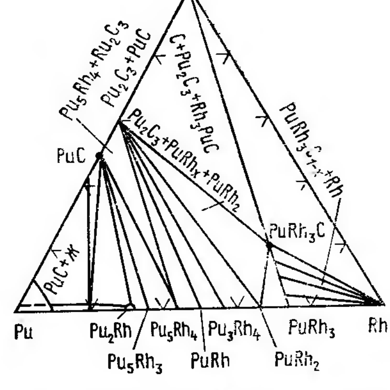


Рис. 5.309. Изотермическое сечение системы Rh—Pu—C

Сплавы получали многократным расплавлением в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона под давлением $3\cdot10^6$ Па и отжигали при температурах между 800 и 1250 °С с последующим охлаждением с печью. Исследование сплавов проводили методами химического и рентгеновского анализов, керамографии и микроэлектронной спектроскопии.

Представлен предположительный изотермический разрез системы при 800 °С. Найдено соединение $PuRh_3C$ с периодом решетки $a=0{,}4098$ нм (рис. 5.309) [611].

Rh—Zr—Pd. Рентгенографическим исследованием порошковых рентгенограмм, снятых в CuK_α-излучении, изучены сплавы квазибинарной системы Pd_3Zr—Rh_3Zr. Наблюдается ряд промежуточных фаз с многослойной г. п. у. структурой при переходе от г. п. у. структуры Pd_3Zr (типа Ni_3Ti) к структуре Cu_3Au в Rh_3Zr. Эти фазы представляют собой 7-, 8-, 9-, 10- и 12-слойные упаковки, параллельные оси $\langle 0001 \rangle$. Предполагают, что стабильность многослойных фаз в системе Pd_3Zr—Rh_3Zr определяется электронной концентрацией и 4-, 6-, 8-, 9-, 10- и 21-слойным г. п. у структурам должны соответствовать $e/a=5/4$, 7/6, 11/8, 12/9, 13/10, 30/12 соответственно [377].

Rh—Zr—O. Для приготовления сплавов использовали оксид циркония ZrO_2.

Сплавы приготавливали расплавлением в дуговой печи. Исследовали методами микроскопического и рентгеновского анализов и измерением плотности.

Построено изотермическое сечение системы при 950 °С с границами фазы типа Ti_2Ni (ε) (рис. 5.310). σ-фаза имеет кубическую решетку с параметром: $a=1{,}2412\pm0{,}0002$ нм для сплава с 61 % (ат.) Zr, 28,5 % (ат.) Rh и 10,5 % (ат.) O и $a=1{,}2470\pm0{,}0001$ нм для сплава с 64 % (ат.) Zr, 26,6 % (ат.) Rh и 9,5 % (ат.) O. Плотность фазы для сплава с 63 % (ат.) Zr, 27 % (ат.) Rh и 10 % (ат.) O составляет 7930 кг/м³ [585].

Rh—V—Co. В системе обнаружено образование непрерывного ряда твердых растворов между двойными соединениями V_3Co и V_3Rh, обладающими структурой типа Cr_3Si. Периоды кристаллической решетки

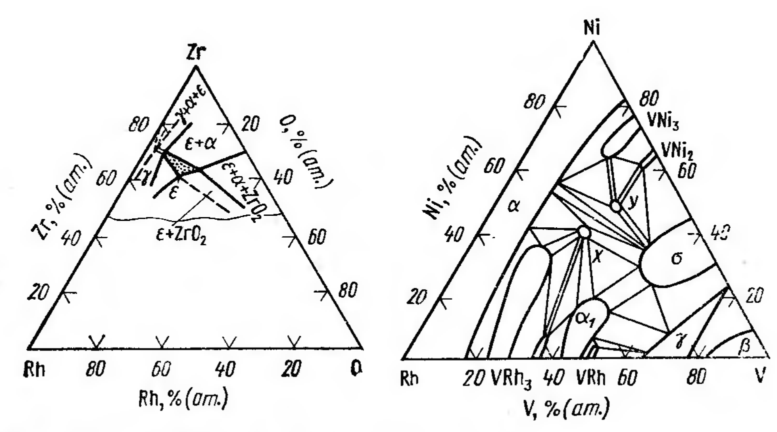


Рис. 5.310. Изотермическое сечение системы Rh—Zr—O при 950 °С

Рис. 5.311. Изотермическое сечение системы Rh—V—Ni при 900 °С

увеличиваются по мере увеличения содержания Rh в сплавах [377].

Rh—V—Ni. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Ni, V и Rh чистотой 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в атмосфере гелия. Для приведения в равновесное состояние сплавы подвергали термообработке при температурах 900—1200 и 1300—1500 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. Были измерены удельное электросопротивление, магнитные и коррозионные свойства сплавов.

Построено изотермическое сечение системы при 900 °С (рис. 5.311). Двойные фазы VRh_3, α_1 и σ, имеющие широкие области гомогенности, глубоко проникают в тройную систему. Изоструктурные соединения V_3Rh и V_3Ni, имеющие решетку типа Cr_3Si, образуют непрерывный ряд твердых растворов. В системе образуются новые тройные соединения: *x* при эквиатомном соотношении компонентов и *y* при соотношении Rh : V : Ni = 1 : 2 : 2 [1].

Rh—Sb—Mn. Сплавы выплавляли в откаченных кварцевых ампулах при 1150—1350 °С, отжигали при 700—1000 °С и охлаждали со скоростью 100 град/ч.

Исследование проводили на 29 сплавах системы с помощью рентгенографического и магнитометрического методов.

Сплавы от $RhMn_{0,6}Sb_{0,34}$ до $RhMn_{0,55}Sb_{0,45}$ имеют кристаллическую структуру с г. ц. т. решеткой типа $L1_0$.

Сплав $RhMn_{0,55}Sb_{0,45}$ имеет намагниченность насыщения 4,11× ×10⁴ А/м при 0 К (экстраполированная величина); магнитный момент 3,2μ в /на атом Mn, θ_K = 330 К и парамагнитную θ_K = 286 К [613].

Rh—Bi—Ni. В системе Ni и Rh образуют с Bi ограниченные твердые растворы (рис. 5.312). Растворимость Ni в $RhBi_4$ и $RhBi_2$ мала и твердые растворы на их основе в тройной системе не образуются. Область твердого раствора $RhBi_3$ и $NiBi_3$ не превышает 65 % (по массе)

[1] *Аксенова О. В.* Физико-химическое исследование взаимодействия родия с ванадием и никелем: Автореф. канд. дис. М., 1978.

$RhBi_3$. При охлаждении из жидкого состояния метастабильные сплавы разреза $RhBi_3$—$NiBi_3$ образуют непрерывный ряд твердых растворов [614].

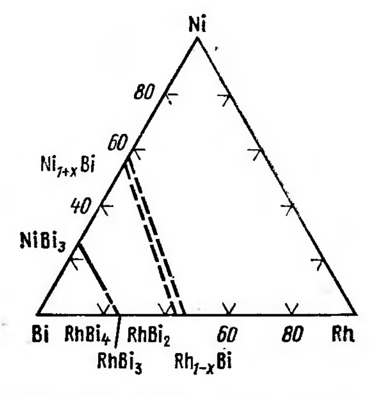


Рис. 5.312. Изотермическое сечение системы Rh—Bi—Ni при 200 °С

Rh—Fe—Ni. Исследована компенсация магнитного момента [^{57}Fe] в сплавах Ni_xRh_{1-x}(Fe) с применением метода Мессбауэровской спектроскопии [615].

Rh—Fe—Pd. Исследована зависимость парамагнитной восприимчивости, эффективного магнитного момента, температуры магнитного упорядочения от восприимчивости матрицы и концентрации примесей. Матрицы $Pd_{1-y}Rh_y$ обладают усиленным взаимодействием. По данным о зависимости температуры магнитного упорядочения от восприимчивости матрицы и момента насыщения на один атом железа рассчитаны коэффициент молекулярного поля и константа обменного взаимодействия [616].

Rh—Ir—Pd. Методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости исследованы сплавы системы и построено изотермическое сечение при 1400 °С [598].

Rh—Pd—Pt. Сплавы системы исследовали методами микроструктурного анализа, измерением твердости, электросопротивления, т. э. д. с. и временного сопротивления разрыву.

Установлено, что сплавы Pd—Pt—Rh кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов.

Легирование сплавов Pd—Pt—Rh сопровождается их значительным упрочнением [9]. Установлена стабильность т. э. д. с. сплавов после нагревов до 1200 и 1400 °С.

Методами микроструктурного и рентгенофазового анализов сплавов, отожженных при 1400 °С, установлена непрерывная взаимная растворимость компонентов [598].

Другие известные данные о системах, содержащих родий, касающиеся образования в них соединений, приведены в табл. 5.40.

Ir—Ag—Pd. В работе использовали: Ir, содержащий до 0,01 % примесей, Pd чистотой 99,99 %, Ag после двойного аффинажа.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундовых тиглях под слоем буры. Прокатывали с нагревом 1000—1200 °С и без нагрева. Отжигали при 800 °С в течение 200 ч и закаливали с 1000 °С в воде. Исследование проводили методом микроскопического анализа, измерения твердости, прочности, удлинения, удельного электросопротивления и т. э. д. с.

Построена диаграмма до 50 % Pd. Область несмешиваемости в жидком состоянии проходит от стороны Ir—Ag до разреза с постоянным содержанием 70 % (ат.) Pd [617].

Ir—Au—Pd. Систему исследовали методами микроструктурного анализа, измерением механических, электрических и термоэлектрических свойств.

Представлена фазовая диаграмма системы. Область твердых растворов невелика. Система характеризуется широкой областью расслое-

ТАБЛИЦА 5.40

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ С РОДИЕМ [9, 612]

Система	Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм	V, нм³
Rh—Y—Sn	RhSnY	Fe_2P	$a=0,754$, $c=0,377$, $c/a=0,50$	0,06189
Rh—Sm—Sn	RhSnSm	Fe_2P	$a=0,746$, $c=0,398$, $c/a=0,53$	0,06888
Rh—Gd—Sn	RhSnGd	Fe_2P	$a=0,752$, $c=0,386$, $c/a=0,51$	0,06316
Rh—Tb—Sn	RhSnTb	Fe_2P	$a=0,754$, $c=0,379$, $c/a=0,50$	0,06223
Rh—Dy—Sn	RhSnDy	Fe_2P	$a=0,752$, $c=0,377$, $c/a=0,50$	0,06172
Rh—Ho—Sn	RhSnHo	Fe_2P	$a=0,752$, $c=0,374$, $c/a=0,49$	0,06130
Rh—Er—Sn	RhSnEr	Fe_2P	$a=0,751$, $c=0,373$, $c/a=0,49$	0,06088
Rh—Tm—Sn	RhSnTm	Fe_2P	$a=0,753$, $c=0,369$, $c/a=0,49$	0,06045
Rh—Yb—Sn	RhYbSn	Fe_2P	$a=0,752$, $c=0,367$, $c/a=0,49$	0,05998
Rh—Lu—Sn	RhSnLu	Fe_2P	$a=0,752$, $c=0,364$, $c/a=0,48$	0,05967
Rh—As—S	$Rh_{33}As_{33}S_{34}$	FeS_2 (B)	$a=0,575$	—
	$Rh_{33}As_{12}S_{55}$	FeS_2 (B)	$a=0,572$	—
Rh—As—Se	$Rh_{33}As_{33}Se_{34}$	FeS_2 (B)	$a=0,593$	—
	$Rh_{33}As_{34}Se_{43}$	FeS_2 (B)	$a=0,594$	—
	$Rh_{33}As_{33}Se_{34}$	FeS_2 (B)	$a=0,593$	—
	$Rh_{33}As_{12}Se_{55}$	FeS_2 (B)	$a=0,595$	—
Rh—Sb—Te	$Rh_{33}Sb_{33}Te_{34}$	FeS_2 (B)	$a=0,639$	—
	$Rh_{33}Sb_{24}Te_{43}$	FeS_2 (B)	$a=0,645$	—
	$Rh_{33}Sb_{12}Te_{55}$	FeS_2 (B)	$a=0,639$	—
Rh—Bi—Te	$Rh_{33}Bi_{33}Te_{34}$	FeS_2 (B)	$a=0,650$	—
	$Rh_{33}Bi_{24}Te_{43}$	FeS_2 (B)	$a=0,645$	—
	$Rh_{33}Bi_{12}Te_{55}$	FeS_2 (B)	$a=0,645$	—

ния в жидком состоянии. Область разрыва растворимости в жидком состоянии от стороны Au—Ir простирается до разреза с постоянным содержанием 70 % (по массе) Pd.

Исследовано влияние 1—2 % Ir на микроструктуру, прочность и электросопротивление сплавов Pd—Au [266].

Ir—Al—Nb. Смесь порошков Nb, Al и Ir сплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы измельчали и отжигали при 1100 °C, а затем выдерживали при 1500 °C несколько часов в вакууме.

Рентгеновским методом исследовано фазовое равновесие в области состава 55—100 % (ат.) Nb; содержание Ir и Al от 0 до 45 % (ат.) каждого [618]. Изучен изотермический разрез системы при 1100 °C в области 30—50 % (ат.) Nb (рис. 5.313). Исследование проводили на порошковых образцах и отдельных монокристаллических фрагментах

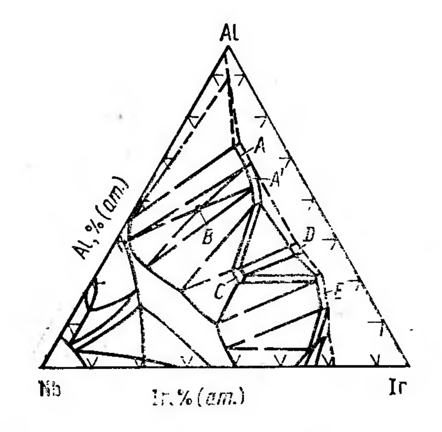


Рис. 5.313. Изотермическое сечение системы Ir—Al—Nb

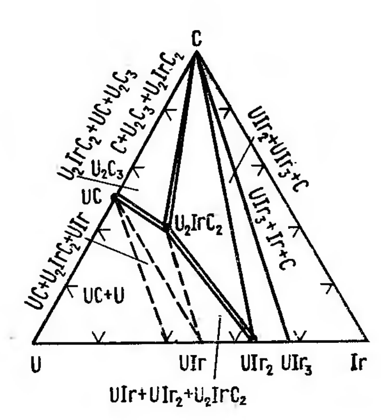


Рис. 5.314. Изотермическое сечение системы Ir—U—C

по методу Вейсенберга для определения симметрии и предварительной оценки периодов решетки фаз *A*, *A'*, *B*, *C*, *D*, *E*. Приведены сведения о составе и структуре фаз [619]. С помощью CuK_α- и MoK_α-излучений на монокристаллических фрагментах, выделенных из двухфазного сплава Nb—0,394, Al—0,475, Ir—0,131, изучали структуру *A*-фазы. Эта фаза имеет структуру $MgZn_2$, пространственную группу $P\ 6_3/mmc$, $a=0,5098\pm0,0003$, $c=0,8306\pm0,0003$ нм, $c/a=1,629$.

Измерена $T_К$ в области σ-твердых растворов и тройных твердых растворов фаз типа Cr_3Si [620].

Ir—Sc—B. Сплавы получали методом дуговой плавки, а затем гомогенизировали при 1300 °C. Определен период решетки фазы $ScIr_3B_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,3999 нм [607].

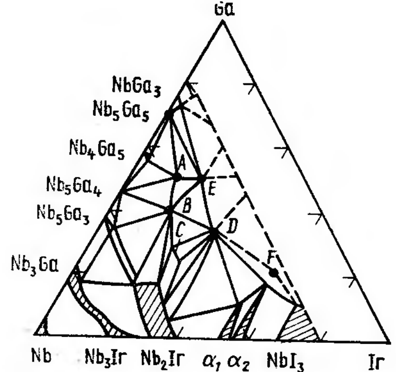
Ir—Sc—C. Сплавы получали методом дуговой плавки и гомогенизировали при 1300 °C. Определен период решетки фазы $ScIr_3C_{1-x}$ со структурой перовскита, равный 0,3994 нм [607].

Ir—Gd—Co. Образцы для проведения исследования готовили с помощью дуговой плавки в атмосфере аргона и отжигали при 700—900 °C.

Изучен квазибинарный разрез $Gd(Co_xIr_{1-x})_2$ между фазами Лавеса *C* 15, $GdCo_2$ и $GdIr_2$. При $x=0,4$ обнаружено резкое изменение в периодах решетки и магнитных свойствах [621]. При 4,2—300 К и в полях до $7,85\cdot10^5$ А/м исследовали магнитные свойства и структуру сплавов, где $x=0\div1,0$. С увеличением концентрации Co наблюдается плавное уменьшение периода решетки, неизменность магнитного момента, температуры Кюри и ширины линии электронного спинового резонанса [622].

Ir—U—C. Для приготовления сплавов использовали UC, содержащий 4,74 % C, 0,04 % O_2, $<0,001$ % N_2; урановую стружку с 0,012 % O_2, 0,012 % N_2, 0,0053 % C; Ir 99,98 % и спектрально чистый графит.

Образцы различного состава готовили прессованием вхолодную с последующим расплавлением в дуговой печи в атмосфере аргона и гомогенизировали при 1300 °C в высоком вакууме. Исследование проводили методами рентгеновского и микроскопического анализов.



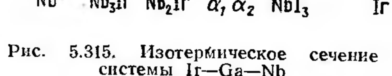


Рис. 5.315. Изотермическое сечение системы Ir—Ga—Nb

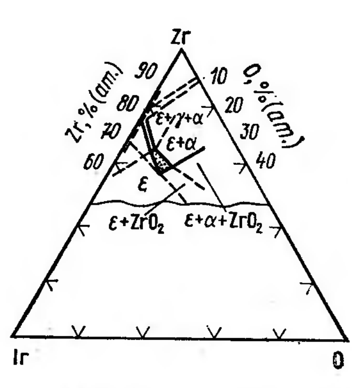


Рис. 5.316. Изотермическое сечение системы Ir—Zr—O при 1100 °С

Представлен изотермический разрез системы при 1300 °С. По перитектической реакции образуется тройное соединение U_2IrC_2 (рис. 5.314). Периоды решетки соединения $a=0{,}3474\pm0{,}0002$, $c=1{,}2483\pm\pm0{,}0003$ нм [600].

Ir—Ga—Nb. Для приготовления сплавов использовали Nb 99,9 %, Ir 99,9 % и Ga 99,99 %. Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы гомогенизировали при 1500—1300 °С и отжигали при 1000 °С. Исследование выполнено методами электронной микроскопии, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов.

Построен изотермический разрез системы при 1000 °С (рис. 5.315). Все фазы системы имеют узкие области гомогенности, кроме $Nb_{48}Ga_{22-27}Ir_{30-35}$. В системе идентифицировано шесть тройных соединений: тетрагональная фаза $Nb_{37}Ga_{50}Ir_{13}$ ($a=1{,}3550$ нм, $c=1{,}9155$ нм); гексагональная фаза $Nb_{30}Ga_{35}Ir_{35}$ ($a=0{,}7439$ нм, $c=0{,}2892$ нм); тетрагональная фаза $Nb_{25}Ga_{25}Ir_{23}$ ($a=0{,}9667$ нм; $c=1{,}2268$ нм); тетрагональная фаза $Nb_{43}Ga_{40}Ir_{17}$ ($a=1{,}5154$ нм, $c=1{,}8970$ нм); ромбоэдрическая фаза $Nb_{48}Ga_{15}Ir_{60}$ ($a=1{,}1831$ нм, $c=2{,}0717$ нм). Структура фазы $Nb_{25}Ga_{15}Ir_{60}$ не определена. По разрезу Nb_3Ga—Nb_3Ir с непрерывным рядом твердых растворов определена T_K [623].

Ir—Ti—Re. В системе исследовано влияние электронной концентрации на упорядочение тройных фаз типа CsCl. В квазибинарной системе TiRe—TiIr тетрагональное искажение начинается при отношении электрон/атом = 6 : 1 [583].

Ir—Zr—Pd. Рентгенографической съемкой порошковых рентгенограмм в CuK_α-излучении исследованы сплавы квазибинарной системы Pd_3Zr—Ir_3Zr. Промежуточные фазы не обнаружены [624].

Ir—Zr—O. Для приготовления сплавов использовали ZrO_2. Сплавы готовили в дуговой печи. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов и измерением плотности.

Построен изотермический разрез системы Ir—O—Zr при 1100 °С с определением границ существования фазы типа Ti_2Ni (ε) (рис. 5.316). Фаза имеет кубическую решетку с параметром $a=1{,}2419\pm0{,}0001$ нм для сплава с 60,5 % (ат.) Zr, 28,5 % (ат.) Ir и 11 % (ат.) O и $a=1{,}2485\pm0{,}0001$ нм для сплава с 65 % (ат.) Zr, 26,5 % (ат.) Ir и 8,5 % (ат.) O. Плотность ε-фазы для сплава с 64,5 % (ат.) Zr, 27,5 % (ат.) Ir и 8 % (ат.) O_2 равна 10060 кг/м³ [585].

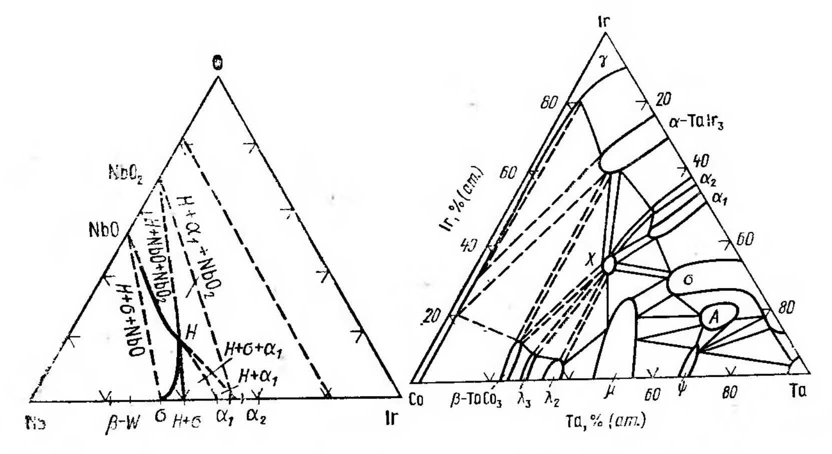


Рис. 5.317. Изотермическое сечение системы Ir—Nb—O

Рис. 5.318. Изотермическое сечение системы Ir—Ta—Co при 950 °С

Ir—V—Nb. В системе наблюдается непрерывная растворимость между соединениями V_3Ir—Nb_3Ir [9].

Ir—V—Co. При исследовании в системе политермического разреза V_3Co—V_3Ir не обнаружено тройных фаз. При 1000 °С в системе наблюдается существование двух твердых растворов со структурой Cr_3Si на основе V_3Co и V_3Ir [9].

Ir—Nb—O. Сплавы для исследования синтезировали методом порошковой металлургии из Nb и Ir чистотой 99,9 % и из Nb_2O_5. Содержание Ir в сплавах с 30—50 % (ат.) O_2 менее 30 % (ат.). Сплавы гомогенизировали при 1600 °С и отжигали при 900 °С. Исследование проводили методом рентгеновского анализа в CuK_α-излучении.

Построен изотермический разрез системы при 900 °С. В системе образуется *H*-фаза состава $Nb_{4,666}Ir_{2,666}O_{1,666}$ с гексагональной решеткой и периодами $a=0{,}7869+0{,}0004$, $c=0{,}5094+0{,}0003$ нм, $c/a=0{,}674$, стабильная до 1700 °С (рис. 5.317). Пикнометрическая плотность *H*-фазы 11770 кг/м³, число атомов в элементарной ячейке равно двум. T_K *H*-фазы 11,0 К [625].

Ir—Ta—Co. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов использовали: Ir 99,9 %, Ta 99,7 %, Co 99,99 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере. Для приведения в равновесное состояние подвергали термообработке при высоких температурах и закалке с 950 °С. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и термического анализов, измерением твердости, микротвердости и магнитных свойств.

Представлено изотермическое сечение системы при 950 °С. В системе обнаружены тройные соединения, обозначенные как *A* и *X* (рис. 5.318). *A*-фаза, лежащая в области составов $Ta_{70}Ir_{20}Co_{10}$, имеет большую область гомогенности и образуется после длительного отжига. Соединение имеет кубическую решетку типа Cr_3Si с $a=0{,}519$ нм. Соединение *X* расположено на изоконцентрате 32,5 % (ат.) Ta и при содержании Ir 35 % (ат.) [1].

[1] *Бернард В. Б.* Физико-химическое исследование взаимодействия иридия с кобальтом, никелем и танталом: Автореф. канд. дис. М., 1978.

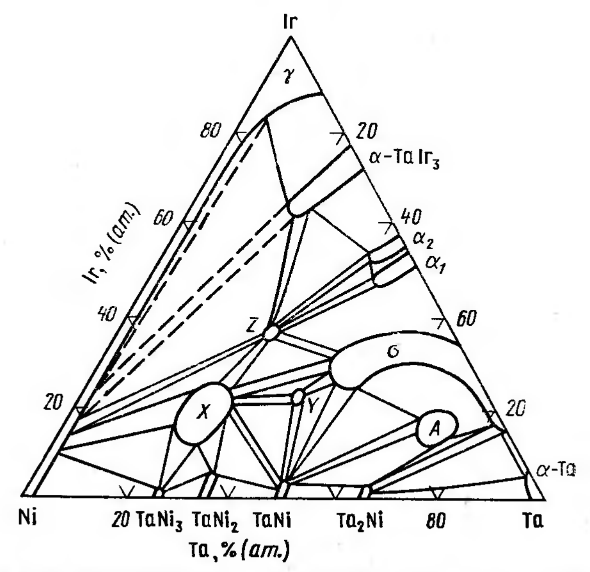


Рис. 5.319. Изотермическое сечение системы Ir—Ta—Ni при 950 °C

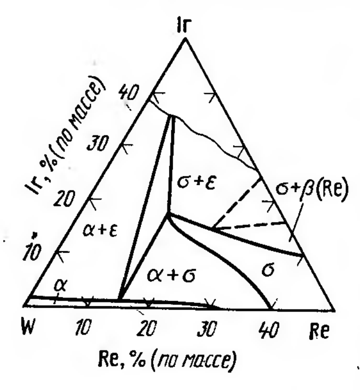


Рис. 5.320 Изотермическое сечение системы Ir—W—Re при 1000 °C

Ir—Ta—Ni. В качестве исходных материалов для приготовления сплавов использовали: Ir 99,9%, Ta 99,7%, Ni 99,99 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере. Для приведения в равновесное состояние подвергали термообработке, закалку проводили с 950 °C. Исследование выполнено методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и термического анализов, измерением твердости, микротвердости и магнитных свойств.

Представлено изотермическое сечение системы при 950 °C (рис, 5.319). В системе, имеющей весьма сложное фазовое строение, обнаружены новые тройные соединения, обозначенные как *A*, *X*, *Y* и *Z*. *A*-фаза, лежащая в области состава $Ta_{75}Ir_{15}Ni_{10}$, образуется только после длительного отжига и имеет большую область гомогенности. Фаза имеет кубическую решетку типа Cr_3Si с периодом $a=0{,}516$ нм. Фаза *Z* расположена на изоконцентрате 25 % (ат.) Ta при содержании 37 % (ат.) Ir. Она принадлежит к типу $BaPb_3$ с периодами решетки: $a=0{,}535$, $c=1{,}927$ нм, $c/a=3{,}60$. Кристаллическая структура соединения *X*, имеющего большую область гомогенности, и *Y*, имеющего состав $Ta_{42}Ir_{25}Ni_{33}$, не определена. [1].

[1] *Бернард В. Б.* Физико-химическое исследование взаимодействия иридия с кобальтом, никелем и танталом: Автореф. канд. дис. М., 1978.

Ir—W—Re. Различными методами физико-химического анализа построена фазовая диаграмма вольфрамового угла системы и показана схема ориентировочного расположения фазовых областей во всей тройной системе (рис. 5.320). На основе W существует область тройных растворов с о. ц. к. решеткой. Область тройной σ-фазы при 2100 °C расширяется от стороны W—Re к стороне W—Ir. При 1500 °C и ниже σ-фаза со стороны W—Ir распадается на α-твердый раствор и ε-фазу. По мере увеличения содержания Ir и Re в W снижается температура плавления сплавов. Максимальная температура плавления в двойной области (σ+ε). Тройная σ-фаза плавится при 2500 °C. По мере увеличения содержания Ir и Re увеличиваются удельное сопротивление и твердость сплавов. Сплавы в области α-твердых растворов технологичны.

Ir—W—B. В системе исследовано соединение $Ir_{13}W_{18}B_{69}$ со структурой типа ReB_2 и периодами решетки $a=0{,}292$, $c=0{,}756$ нм, $c/a=2{,}58$. Плотность 12380 кг/м³ [9].

Ir—Fe—Rh. Исследование выполнено методами измерения магнитной проницаемости и дифференциального термического анализа.

Представлена *P—T* диаграмма сплава с 50 % (ат.) Fe, 46 % (ат.) Rh и 4 % (ат.) Ir. Тройная точка для ферро-, пара- и антиферромагнитных фаз ($\alpha_ф$, $\alpha_п$ и $\alpha_{аф}$) расположена при 326,7±3 °C и давлении (3,13±0,15)·10³ МПа [626].

Ir—Pd—Pt. Проведено исследование сплавов Pd—Pt—Ir методами микроструктурного анализа, измерением твердости, удельного электросопротивления и временного сопротивления разрыву. Увеличение содержания Ir в сплавах сопровождается значительным повышением твердости и резким ухудшением их технологичности [61].

На основании результатов микроструктурного и рентгенофазового анализов сделан вывод о непрерывной взаимной растворимости компонентов [9].

Другие известные данные о системах, содержащих иридий, касающиеся образования в них соединений, приведены в табл. 5.41.

Pd—Cs—S. Рентгеновское исследование монокристалла $Cs_2Pd_3S_4$ показало, что это соединение обладает моноклинной структурой нового типа с периодами: $a=0{,}6275$, $b=1{,}402$, $c=0{,}616$ нм, $\beta=120{,}6°$ [377].

Pd—Cu—Cr. Использовали: Cu электролитическую, Pd, содержащий не менее 0,01 % примесей, Cr электролитический 99,92 %.

Сплавы приготовляли расплавлением в высокочастотной печи под шлаком. Исследовали микроскопическим и термическим анализами, измерением твердости, электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведено распределение фазовых областей при различных температурах (рис. 5.321) и политермические сечения диаграммы состояния Pd—Cu—Cr. Область расслаивания, наблюдаемая в двойной системе Cu—Cr, доходит в тройной системе до 35 % Pd [628].

Pd—Cu—Fe. Для приготовления сплавов использовали: электролитическую Cu, губчатый аффинированный Pd, армко-Fe, содержащее 0,06 % Si, 0,03 % C и 0,009 % S.

Отжиг сплавов проводили в вакууме при 1100 и 1050 °C; в конце отжига температуру медленно, через каждые 100 °C, снижали до комнатной. Чем ниже была температура, тем продолжительней были выдержки. Исследование проводили методами металлографического и термического анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведена диаграмма состояния системы (рис. 5.322). Дана проекция гетерогенной области при температуре солидуса и при комнатной температуре [629].

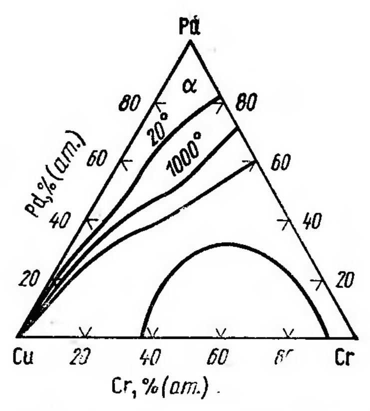


Рис. 5.321. Распределение фазовых областей в системе Pd—Cu—Cr при различных температурах

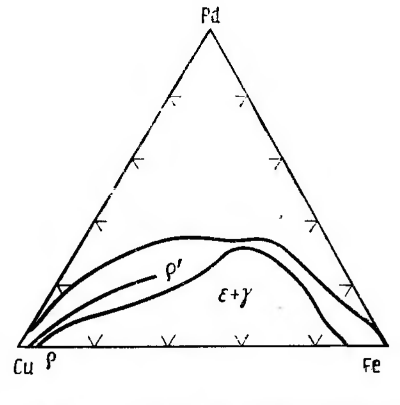


Рис. 5.322. Проекции гетерогенной области системы Pd—Cu—Fe при температурах солидуса и комнатной

Обнаружено существование химического соединения Pd_2FeCu. Соединение имеет тетрагональную решетку с периодами: $a=0{,}02$, $c=0{,}437$ нм, $c/a=0{,}72$ [629].

Pd—Cu—Co. Использовали Pd после двукратного осаждения в виде палладозамина и последующего прокаливания, Cu электролитическую, Co, содержащий не более 0,01 % C.

Сплавы готовили в криптольной печи под слоем хлорида бария.

Исследования проводили методами термического и металлографического анализов, измерением твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента.

Исследовано распределение фазовых областей в системе при комнатной температуре (рис. 5.323) [630].

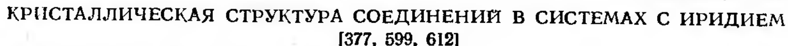
Pd—Ni—Cu. Исследование системы проводилось различными авторами с использованием металлов высокой степени чистоты.

Сплавы или готовили методом порошковой металлургии, или выплавляли в дуговой печи и термообрабатывали при высоких температурах. Исследование проводили методами рентгеновского [631, 632], а также металлографического [266] анализов.

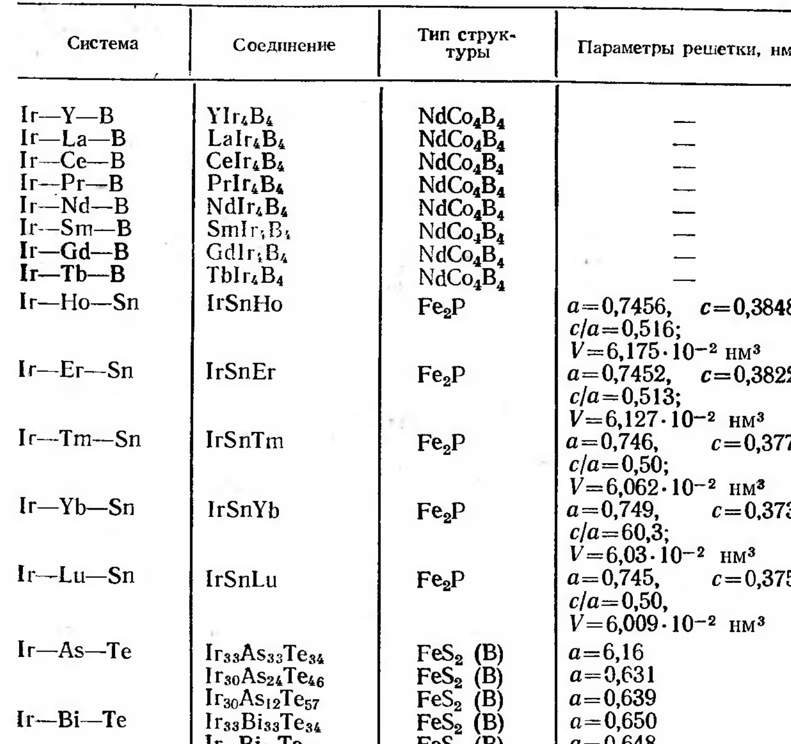
Установлено, что компоненты неограниченно взаимно растворяются [266, 631, 632]. Приведены изотермы части системы (без палладиевого угла) при 650, 600, 550, 450, 400 °C и при комнатной температуре. Построены политермические разрезы: $Cu_{0,59}Pd_{0,41}$—Ni и $Cu_{0,5}Ni_{0,5}$—Pd.

Pd—Cu—Si. Исследовали электрические и магнитные свойства сплава $Pd_{68,5}Cu_{15}Si_{16,5}$, полученного закалкой капель расплавленного металла. Сплав диамагнитен и характеризуется не зависящей от температуры в интервале 77—300 K магнитной восприимчивостью. Сплав имеет металлический тип проводимости в интервале температур от комнатной до 973 K и температуру кристаллизации 650 K. Сплав не обладает сверхпроводимостью вплоть до 1,2 K даже после наводороживания в 0,1 н. растворе H_2SO_4 [633].

Pd—Cu—Te. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100° выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.


ТАБЛИЦА 5.41

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ С ИРИДИЕМ [377, 599, 612]



Система	Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Ir—Y—B	YIr_4B_4	$NdCo_4B_4$	—
Ir—La—B	$LaIr_4B_4$	$NdCo_4B_4$	—
Ir—Ce—B	$CeIr_4B_4$	$NdCo_4B_4$	—
Ir—Pr—B	$PrIr_4B_4$	$NdCo_4B_4$	—
Ir—Nd—B	$NdIr_4B_4$	$NdCo_4B_4$	—
Ir—Sm—B	$SmIr_4B_4$	$NdCo_4B_4$	—
Ir—Gd—B	$GdIr_4B_4$	$NdCo_4B_4$	—
Ir—Tb—B	$TbIr_4B_4$	$NdCo_4B_4$	—
Ir—Ho—Sn	IrSnHo	Fe_2P	$a=0{,}7456$, $c=0{,}3848$, $c/a=0{,}516$; $V=6{,}175\cdot10^{-2}$ нм³
Ir—Er—Sn	IrSnEr	Fe_2P	$a=0{,}7452$, $c=0{,}3822$, $c/a=0{,}513$; $V=6{,}127\cdot10^{-2}$ нм³
Ir—Tm—Sn	IrSnTm	Fe_2P	$a=0{,}746$, $c=0{,}377$, $c/a=0{,}50$; $V=6{,}062\cdot10^{-2}$ нм³
Ir—Yb—Sn	IrSnYb	Fe_2P	$a=0{,}749$, $c=0{,}373$, $c/a=60{,}3$; $V=6{,}03\cdot10^{-2}$ нм³
Ir—Lu—Sn	IrSnLu	Fe_2P	$a=0{,}745$, $c=0{,}375$, $c/a=0{,}50$, $V=6{,}009\cdot10^{-2}$ нм³
Ir—As—Te	$Ir_{33}As_{33}Te_{34}$	FeS_2 (B)	$a=6{,}16$
	$Ir_{30}As_{24}Te_{46}$	FeS_2 (B)	$a=0{,}631$
	$Ir_{30}As_{12}Te_{57}$	FeS_2 (B)	$a=0{,}639$
Ir—Bi—Te	$Ir_{33}Bi_{33}Te_{34}$	FeS_2 (B)	$a=0{,}650$
	$Ir_{30}Bi_{24}Te_{46}$	FeS_2 (B)	$a=0{,}648$
	$Ir_{30}Bi_{12}Te_{58}$	FeS_2 (B)	$a=0{,}645$

Установлено, что в сплаве состава $Pd_{72}Cu_7Te_{21}$ имеется тройная фаза Z в равновесии с палладиевым твердым раствором при 480 °C, а в сплаве $Pd_{70}Cu_7Te_{23}$ фаза Z находится в равновесии с фазой PdCu [634].

Pd—Ag—Cd. Сплавы системы рекомендованы для всесторонних исследований как материал для электродов кардиостимуляторов [635].

Pd—Ag—Al. Для приготовления сплавов использовали Pd чистоты 99,95 %, Ag 99,999 %, Al 99,9 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере; полученные образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены политермические разрезы Pd_2Al—Ag и PdAl—Ag. В системе Pd_2Al—Ag в области расслаивания в жидком состоянии находятся сплавы с содержанием >98 % (ат.) Ag. Растворимость Ag

в соединении Pd_2Al при температуре монотектического взаимодействия 1255 °C<2,5 % (ат.). Температура эвтектического взаимодействия 800 °C. В системе PdAl—Ag в области расслаивания в жидком состоянии находятся сплавы с 37,5—40 и >98 % (ат.) Ag. Температура монотектического равновесия 1184 °C, температура эвтектического равновесия 775 °C[1].

Pd—Ag—Y. Для проведения исследования использовали металлы высокой чистоты.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, термообрабатывали при 600 °C. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгенофазового анализов, измерением микротвердости и твердости.

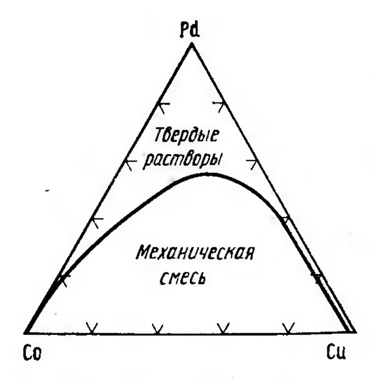


Рис. 5.323. Изотермическое сечение системы Pd—Cu—Co при комнатной температуре

Построено изотермическое сечение системы Pd—Ag—Y при 600 °C (рис. 5.324). Обнаружены новые тройные соединения, имеющие следующие составы: *A* — 23 % (ат.) Ag, 52 % (ат.) Pd, 25 % (ат.) Y; *B* — 29 % (ат.) Ag, 29 % (ат.) Pd, 42 % (ат.) Y; *C* — 54 % (ат.) Ag, 21 % (ат.) Pd, 25 % (ат.) Y [636].

Pd—Ag—Dy. Исходными материалами для приготовления сплавов служили металлы следующей чистоты: Ag 99,9 %, Pd 99,95 %, Dy 99,7 %. Сплавы готовили методом дуговой плавки в атмосфере очищенного гелия, отжигали при 600 °C и закаливали в воде. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построено изотермическое сечение системы при 600 °C (рис. 5.325). Обнаружено существование двух промежуточных фаз *E* и *D* при следующих составах: *E* — $Ag_{47}Pd_{28}Dy_{25}$, *D* — $Ag_{32}Pd_{43}Dy_{25}$. Между конгруэнтно плавящимися соединениями AgDy и PdDy образуется широкая область твердых растворов [637].

Pd—Ag—Si. Использовали Pd, содержащий 0,14 % Pt; Si, содержащий 0,29 % Fe.

Сплавы готовили расплавлением в печи Таммана в атмосфере аргона. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализов.

Приведена диаграмма состояния системы Pd—Ag—Si (рис. 5.326). Обнаружена область несмешиваемости, простирающаяся от серебряного угла к соединению Pd_2Si [638].

Pd—Ag—Ti. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Pd 99,98 %, Ag 99,99 %, иодидный Ti.

Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом, гомогенизировали при 700 °C в течение 700—900 ч. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построено изотермическое сечение системы при 700 °C (рис. 5.327). Обнаружена область несмешивания, прилегающая к стороне Ti—Ag.

[1] *Губиева Д. Н.* Исследование сплавов Pd с Al, Cu, Ag и элементами группы Fe в области, богатой Pd: Автореф. канд. дис. М., 1970.

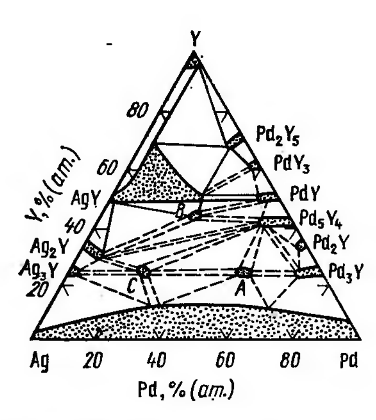


Рис. 5.324. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Y при 600 °C

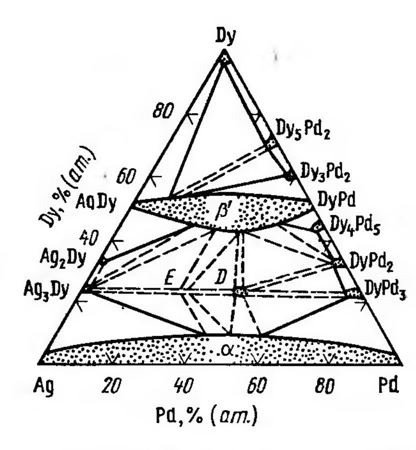


Рис. 5.325. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Dy при 600 °C

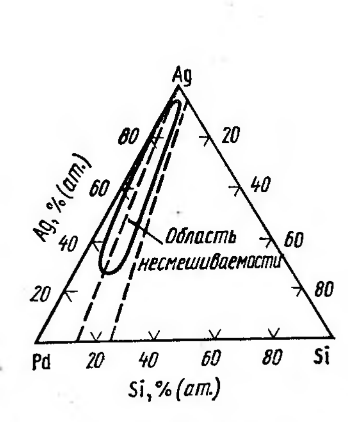


Рис. 5.326. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Si

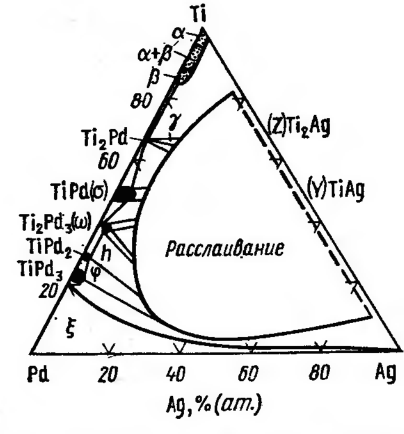


Рис. 5.327. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Ti

Проведено исследование коррозионной стойкости ряда сплавов из области тройного твердого раствора на основе Pd в растворах кислот (H_2SO_4, HCl) и солей ($Na_2SO_4+H_2SO_4+H_2S$, $FeCl_3$, KCl) [639].

Pd—Ag—Zr. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Pd 99,98 %, Ag 99,99 % и иодидный Zr.

Сплавы готовили в дуговой печи с вольфрамовым электродом, гомогенизировали при 700 °C в течение 700—900 ч. Проводили также ступенчатый отжиг с температуры 750 °C до комнатной температуры в течение 324 ч. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического и локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости.

Построены изотермические сечения при 700 °C и при комнатной температуре (рис. 5.328). Обнаружена квазибинарность разрезов меж-

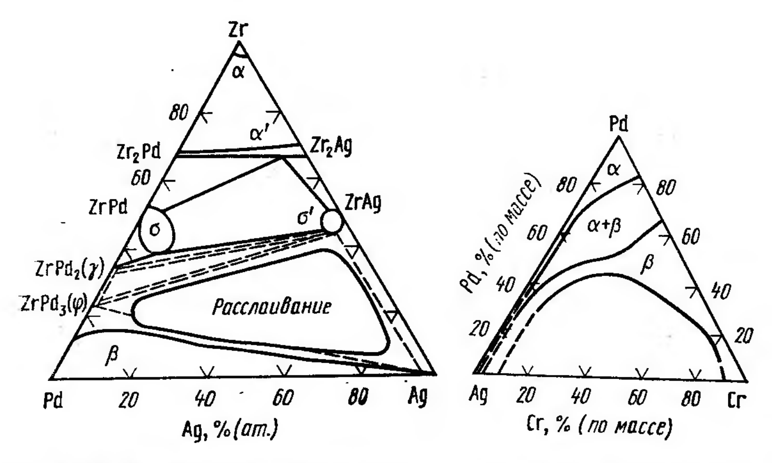


Рис. 5.328. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Zr

Рис. 5.329. Изотермическое сечение системы Pd—Ag—Cr

ду соединениями Zr_2Pd и Zr_2Ag (с неограниченной растворимостью) и между ZrPd и ZrAg (перитектического типа). Обнаружена область несмешиваемости, прилегающая к стороне Zr—Ag.

Проведено исследование коррозионной стойкости сплавов из области твердого раствора на основе Pd в кислотных и солевых средах [639].

Pd—Ag—Cr. Использовали: Pd и Ag, содержащие менее 0,01 % примесей, Cr электролитический 99,92 %.

Сплавы готовили в криптольной и частично высокочастотной печи под слоем хлорида бария. Исследовали методами микроскопического и термического анализов, измерением твердости, электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведено распределение фазовых областей в системе (рис. 5.329), а также политермические разрезы при содержании 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 % (ат.) Pd. Область расслаивания, имеющаяся в системе Ag—Cr, широко распространяется в тройную систему, доходя до 42 % Pd [640].

Pd—Ag—Ni. Систему исследовали методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости, удельного электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Установлено положение фазовых областей в тройной системе (рис. 5.330). Область расслаивания в жидком состоянии, имеющаяся в системе Ag—Ni, широко простирается в тройной системе, доходя до разреза с постоянным содержанием 45 % Pd.

Легирование сплавов Pd—Ag малыми добавками Ni значительно повышает их твердость [266].

Pd—Ag — дейтерий. При исследовании был использован Pd чистотой 99,97 %. Сплавы палладия с серебром изготавливали в высокочастотной печи в тиглях из Al_2O_3. Слитки деформировали без подогрева до диаметра 0,35—0,40 мм. Исследования проводили волюмометрическим методом при $p=101325$ Па и 30367,5 Па и температурах 200—800 °C.

Pd и Ag с содержанием менее 0,03 % примесей использовали для приготовления сплавов, содержащих 10, 20, 23, 26, 29 и 40 % Ag. Сплавы готовили в вакуумной печи. Образцы в виде лент толщиной 0,25 мм

отжигали в вакууме при 850 °C 30 мин. Растворимость водорода в интервале 100—500 °C определяли весовым методом.

Представлены графики растворимости водорода в сплавах PdAg. При 300—500 °C максимальную растворимость имеет сплав Pd — 40 % Ag. При понижении температуры максимум растворимости смещается в область с меньшим содержанием Ag [641].

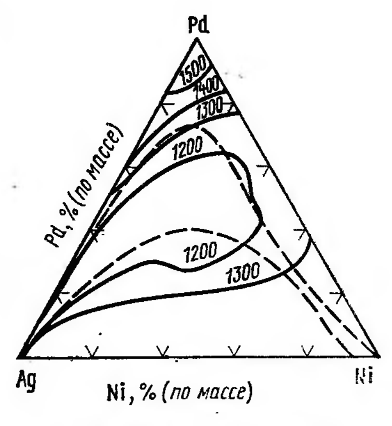


Рис. 5.330. Проекция поверхности ликвидуса системы Pd—Ag—Ni

Pd—Ni—P. В системе методом быстрой закалки из жидкого состояния получены аморфные сплавы Pd—(13—73) % (ат.) Ni—(15—20) % (ат.) P и рентгенографически изучена их структура. Наблюдалось линейное соотношение между составом и межатомным расстоянием, подобное закону Вегарда в кристаллах. Сплавы, вероятно, имеют тетраэдральную ячейку, которая присутствует уже в расплаве [266].

Pd—Ag—Te. При проведении работы использовали: Pd порошковый чистотой 99,98 %, Ag порошковое 99,98 %, Te 99,99 %.

Сплавы готовили в эвакуированных кварцевых ампулах и закаливали в ледяной воде. Исследование проводили методами рентгеновского и термического анализов.

Построен политермический разрез в системе Pd—Ag—Te. Разрез квазибинарный эвтектического типа. Эвтектика кристаллизуется при 500 °C и 30 % Pd. При 430±5 °C в интервале (15—55) % Pd существует соединение $(AgPd)_2Te$, имеющее тетрагональную решетку типа PbFCl с периодами $a=0,624$, $c=1,156$ нм [642].

Pd—Ag—S. Исследование, проведенное методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, показало, что квазибинарный разрез Ag_2S—Pd содержит тройное соединение Pd_2AgS, которое кристаллизуется с очень сильным переохлаждением и при 700 °C образует эвтектику с Ag_2S [266].

Найдено тройное соединение Pd_2AgS типа β-Mn, $a=0,723$ нм [612].

Pd—Au—Zn. Проведено рентгенографическое исследование квазибинарной системы PdZn—AuZn. Использовали также методы термического и металлографического анализов. В сечении $0<x<65$ большая часть сплавов кристаллизуется по типу CsCl. Растворимость AuZn в PdZn 11 % (ат.) при 530 °C [643].

Pd—Au—V. Исследовано влияние холодной деформации и различных видов термообработки на удельное электросопротивление и константу Холла сплавов тройной системы с постоянным содержанием 9 % (ат.) V. Установлено, что в сплавах, лежащих в середине исследуемой концентрационной области, наблюдается упорядочение, которое связывается авторами с сильным *K*-эффектом. В этих сплавах наблюдается значительное повышение удельного электросопротивления и константы Холла.

Для ряда сплавов исследован температурный коэффициент электросопротивления [266, 644].

Pd—Au—Te. Методом быстрой закалки из жидкого состояния получены метастабильные сплавы с кубической решеткой, измерены периоды их решеток, а также температуры перехода в сверхпроводящее

состояние в сплавах $(AuPd)Te_2$. По мере увеличения содержания Pd T_K проходит через минимум 1,6 К при составе $(Au_{0,95}Pd_{0,05})Te_2$ и возрастает до 4,5 К при составе $(Au_{0,55}Pd_{0,45})$ Te_2 [645].

Pd—Mg—C. В спеченном сплаве состава $Pd_{65}Mg_{21}C_4$ найдено, кроме фазы PdMg с кубической решеткой, неизвестное соединение [266].

Pd—Mg—Te. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100° выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа. Найдено, что сплав $Pd_{73}Mg_7Te_{20}$ представляет собой фазу Z, а сплав состава $Pd_{68}Mg_7Te_{25}$ содержит тройную фазу Y' [634].

Pd—Zn—Ga. Чистота исходных металлов 99,8 %.

Сплавы получали в эвакуированных кварцевых ампулах при 700 °C в течение 3 ч и при 1400 °C в течение 0,3 ч, гомогенизировали в течение 10 ч при 500—970 °C и закаливали в воду. Исследования выполняли методами микроструктурного и рентгеновского анализов.

Представлена политерма PdZn—PdGa тройной системы. Разрез квазибинарен. Обнаружена тройная фаза $Pd_7Zn_3Ga_4$, образующаяся из твердого раствора. При 35 % (ат.) Ga после закалки с 950 °C найдена фаза *E*, эвтектоидно распадающаяся при 900 °C. При 800 °C по перитектоидной реакции образуется фаза *D*. Структура фазы $Pd_7Zn_3Ga_4$ производная от структуры CsCl [646].

Pd—Zn—Ge. При исследовании системы обнаружено тройное соединение Pd_2ZnGe типа FeSi с $a=0,487$ нм [612].

Pd—Zn—C. Металлокерамический сплав $Pd_{68}Zn_{22}C_{10}$ и литой сплав состава Pd_3ZnC_x содержит фазу Pd_2Zn, твердый раствор на основе Pd ($a=0,388$ нм) и графит [266].

Pd—Zn—Te. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °C выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

В системе обнаружены тройные соединения: $Pd_{73}Zn_7Te_{20}$ со структурой типа Pd_8Sb_3, $a=0,758$, $c=4,303$ нм, $c/a=5,41$; $Pd_{70}Zn_9Te_{21}$ со структурой типа Pd_5Sb_2, $a=0,755$, $c=1,387$ нм, $c/a=1,835$ и $Pd_{72}Zn_7Te_{21}$ со структурой типа Pd_5Sb_2, $a=0,761$, $c=4,192$ нм, $c/a=5,50$ [634].

Pd—Cd—C. Тройной сплав $Pd_{68}Cd_{23}C_9$, спеченный при 600 °C в течение недели, обнаруживает графит и тетрагональную фазу с $a=0,426$, $c=0,357$ нм, $c/a=0,840$ [266].

Pd—Hg—C. Тройной сплав состава $Pd_{71}Hg_{24}C_5$ после 100 ч спекания при 500 °C содержит упорядоченную гранецентрированную тетрагональную структуру с $a=0,426$ нм, $c=0,365$ нм, $c/a=0,86$ [266].

Pd—Cu—Al. Использовали порошковый Pd чистотой 99,95 %, Al 99,99 %, Cu 99,99 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в кварцевой ампуле в корундизовых тиглях в атмосфере гелия высокой чистоты. Сплавы отжигали в кварцевых ампулах с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроскопического, рентгенофазового, термического анализов, измерением твердости и микротвердости. Диаграмма состояния дана в виде ряда политермических сечений. Установлено существование тройного химического соединения $(Pd_2Al_3)Cu$, которое кристаллизуется из расплава при 1320 °C и 25 % Cu, имеет ромбическую решетку с периодами $a=0,5200$, $b=0,4036$, $c=0,776$ нм ($\pm0,007$ нм). Установлено, что политермический разрез Pd_2Al—Cu является квазибинарным эвтектического типа с эвтектической точкой при (72,5—75) % Cu и 1050 °C. Характер взаимодействия между соединением $(Pd_2Al_3)Cu$ и Pd можно изобразить диаграммой эвтектического типа с точкой эвтектики при 30 % Pd и 1114 °C. Соединения $(Pd_2Al_3)Cu$ и PdAl неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состояниях. Высокотемпературные модификации этих соединений образуют диаграмму эвтектоидного типа с эвтектоидной точкой при 20 % PdAl и 771 °C. Построен также лучевой разрез: Pd_2Al—PdAl—$(Pd_2Al_3)Cu$. Образцы с содержанием менее 60 % PdAl имеют в составе эвтектику. Построен лучевой разрез Pd_2Al—Pd—$(Pd_2Al_3)Cu$ (по данным Д. Н. Губиевой).

Pd—Al—Sc. Чистота использованных металлов составляла: Al 99,99 %, Pd 99,99 %, Sc 99,6 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, отжигали при 800 °C в течение 600 ч, закаливали в воду. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализов, измерением микротвердости и магнитной восприимчивости.

Построено изотермическое сечение системы при 800 °C. Обнаружены тройные фазы: *Z* [19 % (ат.) Pd, 70 % (ат.) Al, 11 % (ат.) Sc], *D* [20 % (ат.) Pd, 60 % (ат.) Al, 20 % (ат.) Sc], λ_1 на изоконцентрате с 33 % (ат.) Sc, (10—19) % (ат.) Pd, (32—35) % (ат.) Al; решетка гексагонального типа фазы Лавеса, $a=0,551$, $c=0,862$ нм, $c/a=1,564$ [340].

Pd—Al—Fe. Для приготовления сплавов использовали Pd чистотой 99,95 %, Al 99,9 %, Fe карбонильное особо чистое.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере, образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Исследованы два политермических разреза Pd_2Al—Fe и PdAl—Fe. В системе Pd_2Al—Fe обнаружено тройное соединение $(Pd_2Al_5)Fe$, которое образуется из расплава при 1370 °C и 16,67 % (ат.) Fe. В системе установлены два эвтектических взаимодействия: при 1255 °C и 15 % (ат.) Fe и 1215 °C и 35 % (ат.) Fe.

PdAl—Fe — система эвтектического типа с точкой эвтектики при 1060 °C и (65—70) % (ат.) Fe (по данным Д. Н. Губиевой).

Pd—Al—Co. Для приготовления сплавов использовали Pd чистотой 99,95 %, Al 99,9 %, Co 99,99 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере; образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Исследованы политермические разрезы Pd_2Al—Co и PdAl—Co. Соединение Pd_2Al и PdAl образуют с Co промежуточные фазы в интервале концентраций (23,68÷24,32) и (66÷80) % (ат.) Co. Обе системы характеризуются эвтектическими взаимодействиями при 20—23 % (ат.) Co и 1200 °C и при 65 % (ат.) Co и 1355 °C. Во взаимодействие вступают исходные интерметаллиды Pd_2Al и PdAl и промежуточные фазы [1].

Pd—Al—Ni. Для приготовления сплавов использовали: Pd чистотой 99,95 %, Al 99,9 %, Ni 99,99 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере; полученные образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методом микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

---

[1] *Губиева Д. Н.* Исследование сплавов палладия с алюминием, медью, серебром и элементами группы железа в области, богатой палладием: Автореф. канд. дисс. М., 1970.

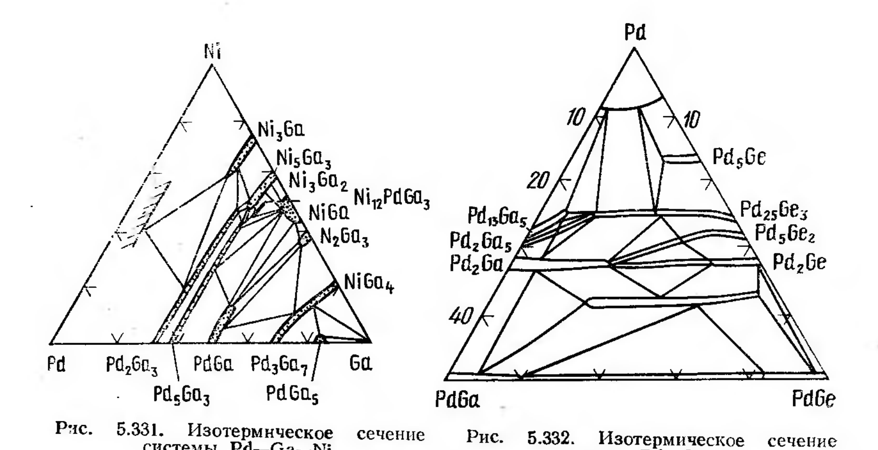


Рис. 5.331. Изотермическое сечение системы Pd—Ga—Ni

Рис. 5.332. Изотермическое сечение системы Pd—Ga—Ge

Исследованы политермические разрезы Pd_2Al—Ni и PdAl—Ni, которые являются диаграммами эвтектического типа с эвтектическими точками при 40 % (ат.) Ni и температурах 1160 и 1138 °С соответственно (по данным Д. Н. Губиевой).

Pd—Al—C. В тройном сплаве Pd_3AlC_x были обнаружены твердый раствор на основе Pd (a=0,381 нм), соединение Pd_2Al и графит. В сплаве Pd_9AlC_x обнаружены твердый раствор на основе Pd (a=0,390 нм) и графит в виде шаровидных включений [266].

Pd—Al—Te. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса, охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследовали методом рентгеновского анализа.

В сплаве состава $Pd_{72}Al_5Te_{23}$ обнаружена тройная фаза типа Pd_3Sb; сплав $Pd_{70}Al_5Te_{23}$ содержит фазу X', в сплаве $Pd_{70}Al_{15}$ Y' фаза находится в равновесии с фазой, обладающей структурой типа NiAs [634].

Pd—Sc—Sn. Исследована структура тройного соединения PdSnSc типа Fe_2P (a=0,7471, c=0,3537 нм, c/a=0,473, V=0,05699 нм^3) [9].

Pd—Ga—Ni. Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой 99,9 %.

Сплавы готовили расплавлением элементов в эвакуированных кварцевых ампулах с последующей термообработкой при 800 и 1400 °С. Сплавы, богатые Pd, дополнительно переплавляли в дуговой печи. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Представлены изотермические сечения при 750, 700, 350 и 250 °С (рис. 5.331). Найдены новые тройные соединения: $Ni_{15}Pd_{52}Ga_{33}$ с периодами $a=0,773\pm0,5$, $b=0,540\pm0,3$, $c=0,403\pm0,3$ нм; $Ni_{32}Pd_{35}Ga_{33}$ с периодами $a=0,864\pm0,6$, $b=0,529\pm0,03$, $c=0,398\pm0,3$ нм; $Ni_{45}Pd_{20}Ga_{35}$ с периодами $a=0,749\pm0,6$, $b=0,518\pm0,6$, $c=0,390\pm0,003$ нм. Соединения имеют структурный тип Pd_2Ga. Соединения $Ni_{17}Pd_{55}Ga_{38}$ с периодами $a=1,058\pm0,3$, $b=0,538\pm0,1$, $c=0,401\pm0,1$ нм; $Ni_{20}Pd_{40}Ga_{40}$ с периодами $a=1,037+0,5$, $b=0,527+0,3$, $c=0,396+0,3$ нм; $Ni_{48}Pd_{15}Ga_{37}$ с периодами $a=1,012+0,8$, $b=0,516+0,7$, $c=0,386$ нм. Соединения имеют структурный тип Pd_5Ga_3 [647].

Pd—Ga—C. Полученный в графитовом тигле сплав состава Pd_3Ga содержит твердый раствор на основе Pd (a=0,388 нм) и Pd_2Ga (орторомбическая структура) [266].

Pd—Ga—Ge. Использовали Pd, Ga и Ge чистотой более 99,9 %.

Сплавы получали расплавлением исходных компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах под давлением аргона $0,3\cdot10^5$ Па, гомогенизировали при 600 и 1350 °С, отжигали при 700 °С и закаливали в воду. Образцы шлифовали или превращали в порошок. Исследование проводили методом рентгеноструктурного анализа с использованием съемки по Гинье и Вайсенбергу.

Построен изотермический разрез системы при 700 °С (рис. 5.332). Найдено соединение $Pd_{12}Ga_2Ge_5$, имеющее структуру типа Th_7Si_{12} и типа Fe_2P с периодами $a=0,944\pm0,2$, $c=0,368\pm0,1$ нм. Пространственная группа $C_{6h}2P6_{3/m}$. Присутствующие слабые линии на рентгенограмме соединения указывают на существование сверхструктуры [648].

Pd—Ga—Te. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали при подходящих условиях и закаливали в воду. Исследовали рентгеновским методом.

Обнаружены два соединения: $Pd_{73}Ga_6Te_{21}$ со структурой типа Pd_8Sb_3 и периодами решетки a=0,756, c=4,287 нм, c/a=5,67 и $Pd_{70}Ga_{10}Te_{20}$ со структурой типа Pd_5Sb_2 и периодами решетки a=0,759, c=1,390 нм, c/a=5,730 [634].

Pd—In—C. В тройном сплаве Pd_6InC_x обнаружены твердый раствор Pd (a=0,394 нм) и графит. Сплав Pd_3InC_x содержит графит и две кубические гранецентрированные фазы (твердый раствор на основе Pd) с a=0,394 нм и фазу с постоянной решетки a=0,397 нм. Данная фаза, преобладающая в сплаве Pd_3InC_x, представляет собой тройное соединение [266].

Pd—In—Sn. При проведении исследования использовали металлы чистотой более 99,5 %.

Сплавы синтезировали в эвакуированных кварцевых ампулах при нагреве на 100° выше предполагаемой температуры плавления и охлаждали на воздухе. Отжигали в интервале 100—900 °С в течение 13—180 ч соответственно. Исследования выполняли методом рентгеновского анализа с использованием камеры Гинье и монохроматического CoK_α-излучения.

Приведен обобщенный изотермический разрез системы Pd—In—Sn для интервала температур 100—900 °С (рис. 5.333). Между соединениями Pd_2In и Pd_2Sn существуют непрерывные ряды твердых растворов. Приведена также часть обобщенного изотермического разреза системы при 400—900 °С с указанием структурных типов взаимодействующих фаз [649, 650].

Pd—In—As. Для приготовления сплавов использовали исходные металлы чистотой выше 99,9 %.

Сплавы выплавляли в кварцевых ампулах в атмосфере аргона и при давлении 26344 Па и отжигали при 600 °С. Исследование выполнено методом рентгеновского анализа.

Построено изотермическое сечение системы при 600 °С (рис. 5.334). Найдены новые тройные фазы. Структура соединения Pd_5InAs относится к структурному типу Pd_5InAs, пространственная группа D_{4h}^1 $P4/mmm$, гексагональная элементарная ячейка имеет периоды a=0,3966, c=0,6932 нм, c/a=1,748. Соединение Pd_6In_3As имеет ромбоэдрическую ячейку с периодами a=0,8842, c=2,1601 нм [651].

Pd — In — Sb. Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой выше 99,9 %.

Исследование проводили методом рентгеновского анализа. В системе наблюдается значительная область тройных твердых растворов на

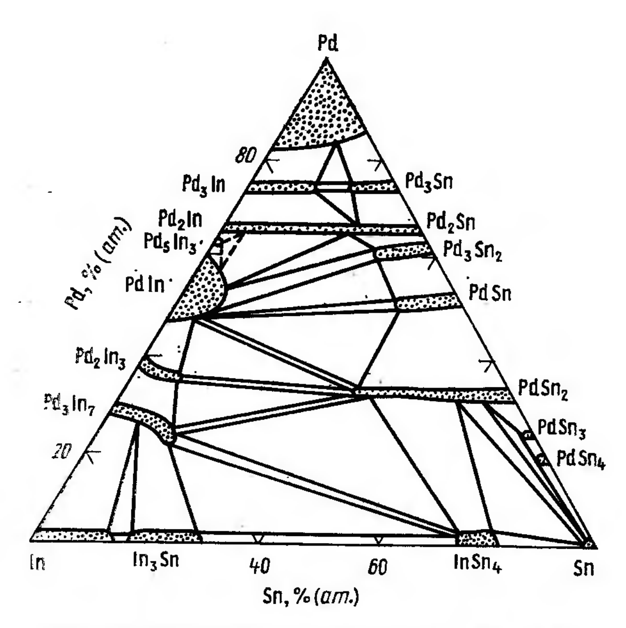


Рис. 5.333. Изотермическое сечение системы Pd—In—Sn

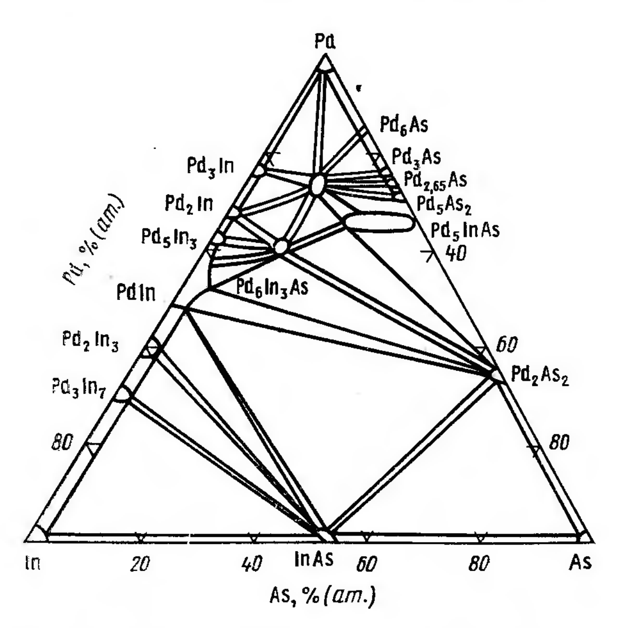


Рис. 5.334. Изотермическое сечение системы Pd—In—As

основе Pd. Вблизи состава $Pd_3In_4Sb_2$ гомогенна тройная фаза со структурой типа $PdSn_2$ [612].

Pd — In — Te. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Найдено, что сплав $Pd_{74}In_5Te_{21}$ содержит гомогенную фазу *Z*-типа. Сплав, имеющий состав $Pd_{75}In_{12,5}Te_{12,5}$ наряду с *Z*-фазой, содержит 10 % фазы Pd_3In. Сплав $Pd_{70}In_7Te_{23}$ состоит практически из фазы *Y* [634].

Pd — Ho — Sn. Исследована структура тройного соединения PdSnHo типа Fe_2P, $a=0{,}7433$, $c=0{,}3979$ нм, $c/a=0{,}535$; $V=6{,}346\times\times10^{-2}$ нм³ [377].

Pd — Er — Sn. Исследована структура тройного соединения PdSnEr типа Fe_2P, $a=0{,}743$, $c=0{,}394$ нм, $c/a=0{,}53$; $V=6{,}281\cdot10^{-2}$ нм³ [377].

Pd — Tm — Sn. Исследована структура тройного соединения PdSnTm типа Fe_2P, $a=0{,}742$, $c=0{,}392$ нм, $c/a=0{,}53$; $V=6{,}246\cdot10^{-2}$ нм³ [377].

Pd — Lu — Sn. Исследована структура тройного соединения PdSnLu типа Fe_2P, $a=0{,}7513$ нм, $c=0{,}3783$ нм, $c/a=0{,}503$; $V=6{,}164\times\times10^{-2}$ нм³ [377].

Pd — U — Ni. Систему исследовали методом микроскопического, рентгеновского и дифференциально-термического анализов.

Построена диаграмма состояния Pd угла системы до содержания 76 % (ат.) Pd в части, касающейся превращений в твердом состоянии. Поверхность солидуса имеет минимальную температуру 1180 °С. Область α-твердого раствора при 950 °С, проходящая по линии содержания 15 % (ат.) U, с понижением температуры сокращается до 9 % (ат.) U на стороне Pd — U и до ~2 % (ат.) U вблизи стороны Pd — Ni. При температуре ниже 950 °С вблизи Ni угла происходит распад тройного твердого раствора [652].

Pd — Tl — C. В тройном сплаве состава $Pd_{74}Tl_{24,5}C_{1,5}$ обнаружена кристаллическая структура типа $L6_0$. Прибавка С не вызывает изменений периодов решетки двойной фазы. Сплав однофазен, графита в нем нет [266].

Pd — Tl — Te. Сплавы готовили из элементов, чистотой выше 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

В системе при температуре 480 °С найдена гомогенная фаза при составе $Pd_{73}Tl_8Te_{19}$ [634].

Pd — Si — Sb. Изучены механические свойства быстро закаленных, частично аморфных (в исходном состоянии) сплавов составов $Pd_{82}Si_{18}Sb_x$ ($8\leqslant x\leqslant15$). Высокие свойства сплавов определяются их микроструктурой, состоящей из дисперсных (<1 мкм) дендритов пластичного, сверхпересыщенного раствора Si и Sb в Pd, внедренных в аморфную матрицу [653].

Pd — Si — Te. Сплавы готовили из элементов, чистотой выше 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100° выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

В системе обнаружена область существования тройной *Z*-фазы [634].

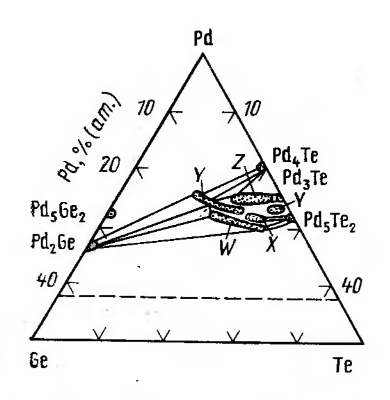


Рис. 5.335. Изотермическое сечение системы Pd—Ge—Te

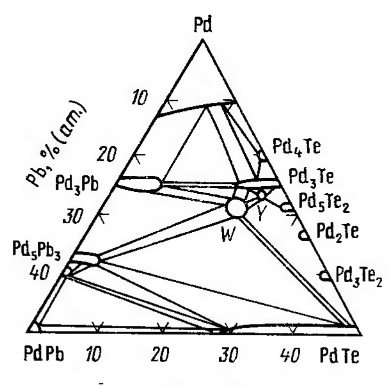


Рис. 5.336. Изотермическое сечение системы Pd—Pb—Te

Pd — Ge — Ni. Изучены фазовый состав и структура сплавов системы, а также кристаллическая структура некоторых фаз. NiPdGe (структурный тип PdFCl) исследована ниже 600 °С и имеет параметры: a=0,35952, b=0,62716 нм. Ni_2Pd_4Ge (структурный тип Fe_2P) существует ниже 500 °С [634].

Pd — Ge — C. Сплав состава Pd_3Ge, выплавленный в графитовом тигле, содержит соединение Pd_2Ge и неизвестную фазу, наблюдаемую в двойной системе Pd — Ge [266].

Pd — Ge — Te. Использовали исходные металлы чистотой более 99,9 %.

Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры плавления и охлаждали на воздухе. Гомогенизировали при 480 °С в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построено изотермическое сечение системы при 480 °С (рис. 5.335). Найдены три промежуточные фазы: W в интервале $Pd_{72}Ge_{13}Te_{15}$ — $Pd_7Ge_{0,4}Te_{26}$; Y в интервале $Pd_{75}Ge_{16}Te_{0,9}$ — $Pd_{75}Ge_{0,5}Te_{22}$; X в интервале $Pd_{72}Ge_{0,7}Te_{21}$—$Pd_{72}Ge_{0,4}Te_{24}$. Фаза W обладает структурой типа Pd_5Sb_2, фаза X — Pd_5Sb_5, фаза Y — Pd_8Sb_3 [634].

Pd — Sn — C. В тройном сплаве $Pd_{74,5}Sn_{25}C_{0,5}$ обнаружена тетрагональная фаза, представляющая собой в двойной системе нестабильное соединение. С стабилизирует эту фазу. Периоды решетки фазы: a=0,408, c=0,380 нм, c/a=0,93 [266].

Pd — Sn — Te. Сплавы готовили из элементов, чистотой более 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образец охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воду. Исследование проводили рентгеновским методом.

Обнаружены соединения: $Pd_{73}Sn_{10}Te_{17}$ со структурой типа Pd_8Sn_3 и периодами решетки a=0,765, c=4,288 нм, c/a=5,70; $Pd_{70}Sn_7Te_{22}$ со структурой типа Pd_5Sb_2 с периодами решетки a=0,766, c=1,392 нм, c/a=1,817 [634].

Pd — Pb — Bi. Методами рентгеновского анализа проведено исследование кристаллических структур тройных интерметаллических соединений Pd_2PbBi и Pd_4PbBi_3.

Фаза Pd_2PbBi собственного типа. Пространственная группа $C_{2v}^{12} C_{cm}^{2}1$. Периоды решетки равны: a=0,7150, b=0,868, c=1,0531 нм.

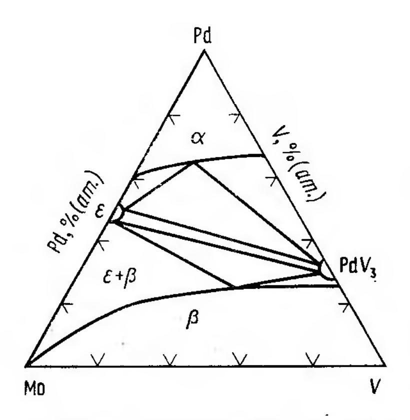


Рис. 5.337. Изотермическое сечение системы Pd—V—Mo

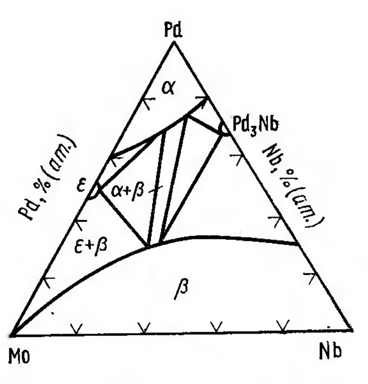


Рис. 5.338. Изотермическое сечение системы Pd—Nb—Mo

Фаза Pd_4PbBi_3 собственного типа. Пространственная группа $C_s^3\, cm$. Периоды решетки равны: a=0,7171, b=0,8674, c=0,5575 нм [655].

Pd — Pb — C. Выплавленный в графитовом тигле сплав Pd_3Pb не обнаруживает заметного количества С и обладает однофазной структурой двойного сплава с a=0,404 нм [266].

Pd — Pb — Te. Исходные металлы имели чистоту более 99,9 %. Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температурах на 100 °С выше температур начала плавления. Гомогенизировали при 480 °С в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построена изотерма при 480 °С (рис. 5.336). Найдены тройные фазы: W со структурой типа Pd_5Sb_2, X со структурой типа Pd_5Sb_2 и Y со структурой типа Pd_8Sb_3 [634].

Pd — V — Mo. Исходными металлами для приготовления сплавов служили: Mo 99,9 %, Pd 99,9 %, V марки ВЭЛ-1.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, гомогенизировали при 1400 °С и отжигали под закалку с 1050, 800 и 600 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, термического анализов, измерением твердости и микротвердости. Проводили потенциодинамическое исследование коррозионной стойкости в кислотных и щелочных растворах и исследование жаростойкости по изменению массы.

Построены изотермические сечения системы при 1050, 800 и 600 °С (рис. 5.337), ряд политермических сечений и диаграмма плавкости. Расположение фазовых областей диаграммы определяется глубиной проникновения двойных соединений. Найдены широкие области твердых растворов на основе компонентов [1].

Pd — V — Co. Использовали: V чистотой 99,5 % и Co 99,5 %. Сплавы выплавляли в высокочастотной печи в вакууме и отливали в кокиль. Слитки отжигали при 1000 °С, закаливали в воде и проковывали на ротационно-ковочной машине. Образцы отжигали в кварцевых (или стеклянных) ампулах в интервале 1050—1120 и 300—1000 °С в течение 3—5 ч и 30 мин соответственно. Исследование проводили методами

[1] *Алиханова А. П.* Исследование сплавов Mo с Pd, V и Nb: Автореф. канд. дис. М., 1978.

микроструктурного, рентгеновского и дилатометрического анализов, измерением электросопротивлеиия, твердости и эффекта Холла.

Построена фазовая диаграмма разреза Pd_3V — Co_3V. Эвтектоидиая точка располагается при ~55 % (ат.) Pd_3V [656].

Pd — V — Ni. Использовали: V чистотой 99,5 %, Ni 99,9 %.

Сплавы выплавляли в высокочастотной печи в вакууме и отливали в кокиль. Слитки отжигали при 1000 °С, закаливали в воде, проковывали на ротационно-ковочной машине. Отжиг проводили в кварцевых или стеклянных ампулах в интервале 1050—1120 и 300—1000 °С в течение 3—5 ч и 30 мин соответственно. Исследования проводили методом рентгеновского анализа, измерением электросопротивления, твердости и эффекта Холла.

Выявлено снижение температуры упорядочения в решетке γ-твердого раствора от 1045 для Ni_3V до 815 °С для Pd_3V. Сплавы, закаленные с 1100 °С, имеют г. ц. к. решетку с периодом, изменяющимся от 0,356 (Ni_3V) до 0,385 нм (Pd_3V). Упорядоченная фаза γ″ имеет решетку Al_3Ti, тетрагональность которой уменьшается от Ni_3V и Pd_3V [656].

Pd — Nb — Mo. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Mo 99,9 %, Pd 99,9 %, Nb 99,85 %.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, гомогенизировали при 1400 °С и отжигали под закалку с 1050, 800 и 600 °С. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенофазового и термического анализов, измерением твердости и микротвердости. Проводили потенциодинамическое исследование коррозионной стойкости в кислотных и щелочных растворах и жаростойкости по изменению массы.

Диаграмма состояния представлена в виде изотермических сечений при 1050, 800 и 600 °С (рис. 5.338), а также диаграммы плавкости. Диаграмма характеризуется наличием рядов непрерывных твердых растворов иа основе Pd и двойных сплавов Mo и Nb, а также областями однородиости исходных двойиых соединений (по данным А. П. Алихановой).

Pd — As — Sb. При исследовании системы обнаружены тройные интерметаллические соединения со структурами типа FeS_2: $Pd_{33}As_{33}Sb_{34}$ (a=0,622 нм); $Pd_{33}As_{28}Sb_{39}$ (a=0,624 нм); $Pd_{33}As_{20}Sb_{47}$ (a=0,630 нм); $Pd_{33}As_{14}Sb_{53}$ (a=0,632 нм) [612].

Pd—As—Bi. Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой выше 99,9 %.

Исследование проводил методом рентгеиовского анализа.

В системе наблюдается образование трех тройных химических соединений: $PdAs_{0,3}Bi_{0,7}$, Pd_6AsBi и *A*. Соединение $PdAs_{0,3}Bi_{0,7}$ обладает структурой типа NiAs с a=0,403, c=0,5735 нм (рис. 5.339) [612].

Pd — Sb — Mn. Методом спектроскопии Мессбауэра и дифракции рентгеновских лучей исследовали влияние механических и термических обработок на структуру и свойства сплава Pd_2MnSb, полученного индукционным сплавлением компонентов [657].

Pd—Sb—Te. Исходные металлы имели чистоту более 99,9 %.

Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температурах на 100 °С выше температуры начала плавлеиия. Гомогенизировали при 480 °С в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построена изотерма при 480 °С (рис. 5.340). Найдены тройные фазы: *W* со структурой типа Pd_5Sb_2, *X* со структурой типа Pd_5Sb_2, *Y* со структурой типа Pd_8Sb_3 и *Y′*, расположенная в области составов $Pd_{73}Sb_4Te_{23}$ [634]

Pd — Bi — Te. В работе использовали исходиые металлы чистотой выше 99,9 %.

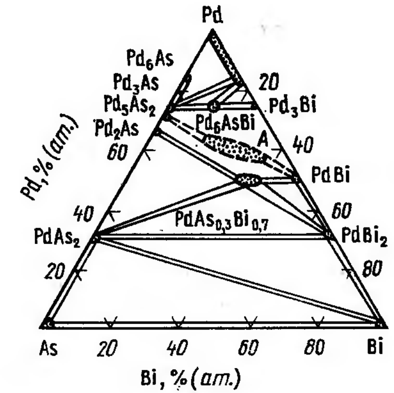



Рис. 5.339. Изотермическое сечение системы Pd—As—Bi

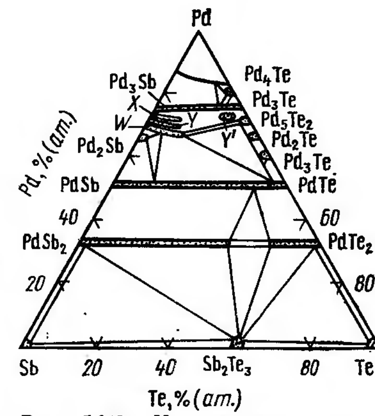


Рис. 5.340. Изотермическое сечение системы Pd—Sb—Te

Сплавы синтезировали при температуре на 100 °С выше температуры начала плавлеиия в эвакуированных кварцевых ампулах. Охлаждали на воздухе, гомогенизировали при 480 °С в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили реитгеновским методом.

Построено изотермическое сечение системы при 480 °С (рис. 5.341). Найдены три тройные фазы: *W* в интервале $Pd_{70}Bi_{20}Te_{10}$ — $Pd_{72}Bi_{16}Te_{12}$; *X* в интервале $Pd_{72,5}Bi_{26}Te_{1,5}$ — $Pd_{72}Bi_{18}Te_{10}$; *Y* в интервале $Pd_{73}Bi_{23}Te_4$ — $Pd_{73}Bi_{17}Te_{10}$.

Фазы принадлежат следующим структуриым типам: *W* — Pd_5Sb_3; *X* — Pd_5Sb_3; *Y* — Pd_8Sb_3.

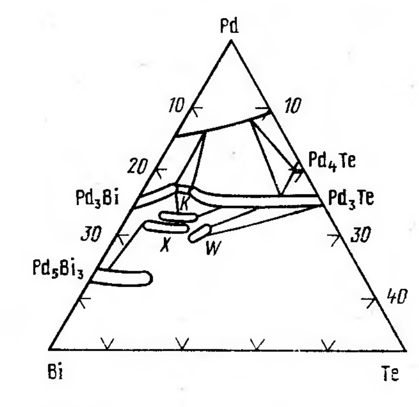


Рис. 5.341. Изотермическое сечение системы Pd—Bi—Te

Найдена широкая область твердых растворов Bi и Te в Pd [634].

Pd — Mo — Ni. С помощью методов физико-химического анализа построены изотермические сечения системы при 1000 и 700 °С. Установлена широкая область твердых растворов, прилегающих к системе Pd — Ni. Растворимость Pd в соединениях Ni с Mo не превышает 5 % (ат.). Новых тройных фаз не обнаружено [658].

Pd — W — Re. Использовали порошки W, Pd и Re чистотой 99,8 % каждый.

Сплавы готовили спеканием спрессованных порошков в вакууме при 1400 °С и шестикратным переплавом в дуговой печи в атмосфере гелия. Литые и деформированные холодиой прокаткой образцы, отожженные ступенчато по режиму 1500 °С 6 ч, 1300 °С 6 ч, 1000 °С 20 ч, исследовали методом микроструктуриого аиализа, измерением твердости, удельиого электросопротивления, абсолютной т. э. д. с. Оптическим методом определяли температуру начала плавления сплавов.

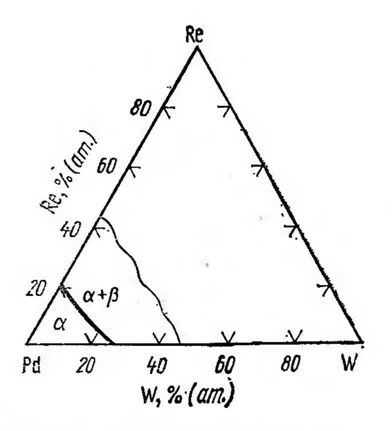


Рис. 5.342. Изотермическое сечение системы Pd—W—Re

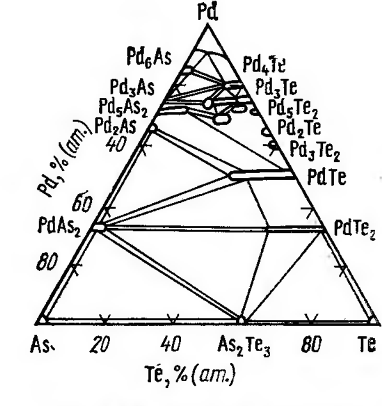


Рис. 5.343. Изотермическое сечение системы Pd—As—Te

Систему исследовали по пяти разрезам, параллельным стороне W — Re, с содержанием 95, 90, 85, 80, 75 % (по массе) Pd. Представлена фазовая диаграмма Pd угла тройной системы при 1000 °С (рис. 5.342).

Найдено, что увеличение содержания Re понижает температуру плавления сплавов, увеличивает твердость, понижает удельное электросопротивление (по данным А. П. Алихановой).

Pd — W — Ru. С использованием различных методов физико-химического анализа построен Pd угол системы. Изучено влияние легирования Ti, V, W (в области твердого раствора) на электрические и механические свойства коррозионно- и износостойкого сплава Pd — 8 % Ru [266].

Pd—P—Te. Сплавы готовили из элементов, чистотой выше 99,9 %, в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры солидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воде. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

При составе $Pd_{73}P_4Te_{23}$ обнаружена тройная фаза Y', а при составе $Pd_{70}P_4Te_{26}$ — тройная фаза W' [634].

Pd — As — Te. Использовали металлы, чистотой более 99,9 %.

Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах при температурах на 100 °С выше температур начала плавления. Гомогенизировали при 480 °С в течение 12 ч и закаливали в воде. Исследование проводили рентгеновским методом.

Построена изотерма при 480 °С (рис. 5.343). Найдены тройные фазы: W — структурный тип Pd_5Sb_2, Y — тип Pd_8Sb_3 и Y' [634].

Pd — S — Te. Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воде. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Сплав $Pd_{72}S_3Te_{25}$ при 480 °С состоит практически из фазы Z. Y'-фаза найдена в сплавах $Pd_{71}S_3Te_{23}$ и $Pd_{70}S_5Te_{25}$ при 400 °С [634].

Pd—Se—Te. При исследовании системы обнаружены интерметаллические соединения со структурами типа CdI_2: $Pd_{33}Se_{33}Te_{34}$ (a=0,39, c=0,498 нм); $Pd_{33}Se_{24}Te_{43}$ (a=0,392, c=0,5 нм); $Pd_{33}Se_{12}Te_{55}$ (a=0,396, c=0,504 нм) [612].

Сплавы готовили из элементов чистотой выше 99,9 % в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах на 100 °С выше температуры ликвидуса. Образцы охлаждали на воздухе, гомогенизировали и закаливали в воде. Исследование проводили методом рентгеновского анализа.

Найдено, что при 400 °С сплав $Pd_{73}Se_3Te_{24}$ содержит Z-фазу, а сплав $Pd_{72}Se_2Te_{25}$ содержит Y'-фазу и 20 % соединения Pd_9Se_8 [634].

Pd — Fe — Mn. Исследована намагниченность сплава системы, содержащего 0,35 % (ат.) Fe и 0,5 % (ат.) Mn в полях до 117 А/м при 1,5 и 4,2 К. Отмечено, что по сравнению с двойными сплавами Pd—Mn происходит изменение формы кривой намагничивания. Намагниченность уменьшается при увеличении концентрации Mn [659].

Pd — Mn — Co. Использовали металлы чистотой: Co 99,5 %, Mn электролитический 99,9 %, Pd 99,8 %.

Сплавы готовили в индукционной печи в атмосфере аргона. Исследование выполняли методами микроструктурного и термического анализов.

Построена поверхность ликвидуса тройной системы в виде изотермических сечений. Эвтектические линии, выходящие из системы Pd—Mn в тройной системе, имеют минимумы при (30—35) % Co. При увеличении содержания Co наблюдается повышение эвтектической температуры, которая достигает максимума при 1330 °С [660].

Pd — Mn — Ni. Использовали: Ni 99,9 %, губку Pd 99,6 %, электролитический Mn.

Сплавы, богатые Mn, выплавляли в спеченных корундовых тиглях в атмосфере очищенного аргона. Исследование проводили методами металлографического, рентгеновского и термического анализов.

Представлена проекция поверхности ликвидуса в системе Pd — Mn — Ni. γ-фазы систем Pd — Mn, Pd — Ni, Ni — Mn образуют непрерывный ряд твердых растворов: $E_1=\gamma_1+\beta_1$ и $E_2=\gamma_4+\beta_2$, и соединяются куполообразной поверхностью, простирающейся по направлению к стороне Ni — Mn. Кривая проходит плоский минимум при 38 % Ni, 9 % Pd и 53 % Mn и температуре 960 °С. Представлены проекции равновесия в жидком и твердом состояниях. Приведены изотермические и политермические разрезы (рис. 5.344).

Для шести тройных сплавов с 10 % Mn измерены электросопротивление, магнитная восприимчивость, модуль упругости, коэрцитивная сила, твердость в зависимости от вида термообработки [661].

Pd — Fe — Co. Использовали Fe и Co электролитические, Pd губчатый, аффинированный.

Сплавы готовили в высокочастотной печи под слоем буры с хлоридом бария или в печи ТВВ-2 в атмосфере аргона, отжигали длительное время (порядка 3000 ч) и закаливали с температур 1000, 900, 800, 750, 700 и 600 °С в ледяной воде. Исследование проводили микроструктурным и термическим методами анализа.

Построена диаграмма состояния системы в виде разрезов с постоянным содержанием 2, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 % (ат.) Pd [662]. Обнаружены полиморфные $\alpha \rightleftarrows \gamma$-превращения.

Построены политермические разрезы: Pd_3Fe — Co, Pd_3Fe — FeCo, PdFe — Co, PdFe — PdCo, FeCo — Pd, а также проекции границ фазовых областей при комнатной температуре [663].

Приведены изотермы ликвидуса системы (рис. 5.345). Установлено, что компоненты [при содержании от 0 до 90 % (ат.) Pd] образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [664].

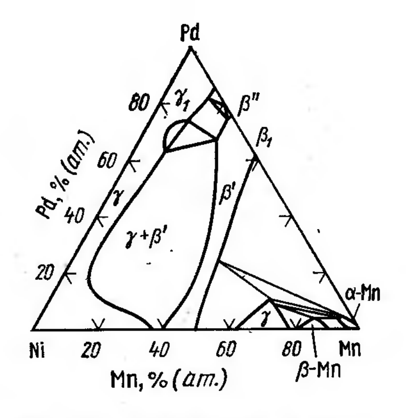


Рис. 5.344. Изотермическое сечение системы Pd—Mn—Ni

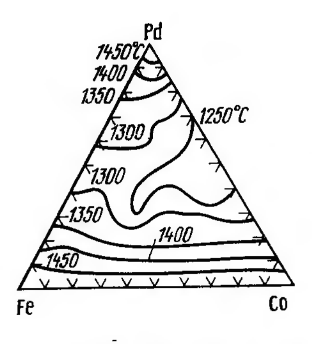


Рис. 5.345. Проекция поверхности ликвидуса системы Pd—Fe—Co

Pd — Fe — Ni. Использовались Fe-армко; Ni электролитический; Pd, полученный восстановлением муравьиной кислотой.

Сплавы получали расплавлением в криптольной печи в корундовых тиглях под слоем хлорида бария. Исследование проводили методом термического анализа.

Приведены диаграммы плавкости разрезов с постоянным содержанием от 90 до 10 % (ат.) Pd и изотермы поверхности ликвидуса системы [665].

Pd—Fe—Pt. Рассчитана модель диаграммы состояния псевдобинарных сплавов $Fe(PtPd)_3$ со структурой типа Cu_3Au. Вычислены свободная энергия и некоторые магнитные свойства сплавов. Переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в сплавах $Fe(Pd_xPt_{1-x})_3$ происходит при $x \approx 0,5$ [9]. Измерена т. э. д. с. атомно-упорядоченных сплавов $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ в интервале 20—350 K и при концентрации $0<x<1$ [666]. Определена зависимость температуры Кюри сплавов $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ от концентрации и давления [667]. Исследовано магнитное состояние упорядоченных сплавов системы $Fe(Pt_\alpha Pd_{1-\alpha})_3$. Проведены нейтронно-дифракционные измерения при 4,2 K на 15 сплавах [668]. Для сплава $Pt_{12,5}Pd_{37,5}Fe_{50}$ в приближении когерентного потенциала рассчитано электросопротивление, обусловленное рассеиванием электронов проводимости нерегулярным статическим кулоновским полем и неоднородностями спиновой системы. Исследовано высокотемпературное электросопротивление [669].

Pd — Fe — H. Исследовано электросопротивление сплавов системы в области температур 4,2—300 K [670].

Pd — Fe — Si. Исследовали магнитную восприимчивость аморфных сплавов $Fe_xPd_{80-x}Si_{20}$ (χ=13, 20) [671].

Pd — Fe — P. В системе методом быстрой закалки из жидкого состояния получены аморфные сплавы Pd — (13—44) % (ат.) Fe—(15—22) % (ат.) P и рентгенографически изучена их структура. Наблюдалось линейное соотношение между составом и межатомным расстоянием, подобное закону Вегарда в кристаллах. Сплавы, вероятно, имеют тетраэдральную ячейку, которая присутствует уже в расплаве [377].

Pd — Fe — O. Проведено исследование магнитных свойств упорядочивающихся сплавов системы [672].

Pd — Co — Ni. Использовали: Ni электролитический; Pd 99,99 %; Co, содержащий не более 0,01 % C.

Сплавы готовили в корундовых тиглях в криптольной печи под слоем хлорида бария. Исследовали методами термического и металлографического анализов, измерением твердости, электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Приведены диаграммы состояния ограничивающих двойных систем и изотермы ликвидуса системы. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов.

Изменение свойств сплавов в зависимости от состава в разрезах с постоянным содержанием Pd происходит по кривым различной формы, не сходным для двойных систем с непрерывным рядом твердых растворов [673].

Pd — Co — Si. Исследовали магнитную восприимчивость аморфных сплавов $Co_xPd_{80-x}Si_{20}$ (x=8, 10), а также эффект Холла сплавов $Pd_{80-x}Si_{20}Co_x$ (x=2, 4, 6) [674].

Pd — Co — Pt. Рассчитано электросопротивление тройного сплава $Pt_{37,5}Pd_{12,5}Co_{50}$, обусловленное рассеянием электронов проводимости нерегулярным статическим кулоновским полем и неоднородностями спиновой системы. Приведены результаты измерения высокотемпературного электросопротивления сплава [675].

Pd — Ni — Pt. Систему исследовали методами термического и микроструктурного анализов, измерением твердости, температурного коэффициента электросопротивления и механических свойств.

Установлено, что сплавы системы представляют собой непрерывный ряд твердых растворов. Температура плавления сплавов повышается со стороны Pd — Ni к Pt углу. Свойства сплавов системы изменяются по отдельным разрезам по плавным кривым, характерным для твердых растворов в двойных системах [266].

Pd — Si — Ni. Использовали металлы чистоты 99,9 %. Сплавы, содержащие менее 40 % (ат.) Si, выплавляли в высокочастотной печи в эвакуированных кварцевых ампулах; отжигали при 800 °C в течение 2 сут и закаливали в воде. Сплавы с содержанием более 40 % (ат.) Si выплавляли в дуговой печи. Исследование проводили методом рентгеновского анализа на порошках с применением камеры Гинье. Порошки отжигали при 700 °C в течение одних суток и закаливали в воде.

Построено изотермическое сечение тройной диаграммы при 800 °C (рис. 5.346). Установлено существование новой тройной фазы $Ni_{18}Pd_7Si_9$ (структурный тип $Pd_{25}Ge_9$) с периодами решетки a=0,6835, c=0,9916 нм. Предполагается, что фаза $NiPd_2Si$, найденная в системе, подобна фазе Pd_3Si (типа Fe_3C) [676].

Pt — Cu — Zn. На основании рентгеновского исследования отмечается сложный характер взаимодействия в системе. Установлено существование нескольких химических соединений, образование которых определяется концентрацией валентных электронов. Наряду с фазами, известными в двойных системах, обнаружены тройные соединения нового типа [9].

Pt — Cu — Fe. Методами физико-химического анализа установлено, что все сплавы системы с содержанием более 20 % (ат.) Pt являются твердыми растворами. При понижении температуры наблюдается образование тройного соединения Pt_2FeCu при 1200 °C [9].

Pt — Cu — Ni. Сплавы системы кристаллизуются с образованием непрерывных рядов твердых растворов. Тройных соединений в системе не обнаружено [9].

Pt — Cu — O. В работе использовали: порошки Cu и Pt чистотой 99,9 % и CuO высокой чистоты.

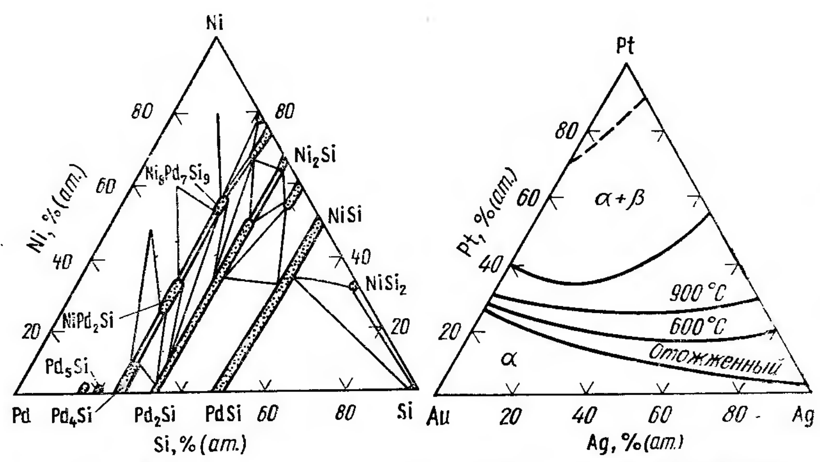


Рис. 5.346. Изотермическое сечение системы Pd—Si—Ni

Рис. 5.347. Проекция диаграммы состояния Pt—Ag—Au

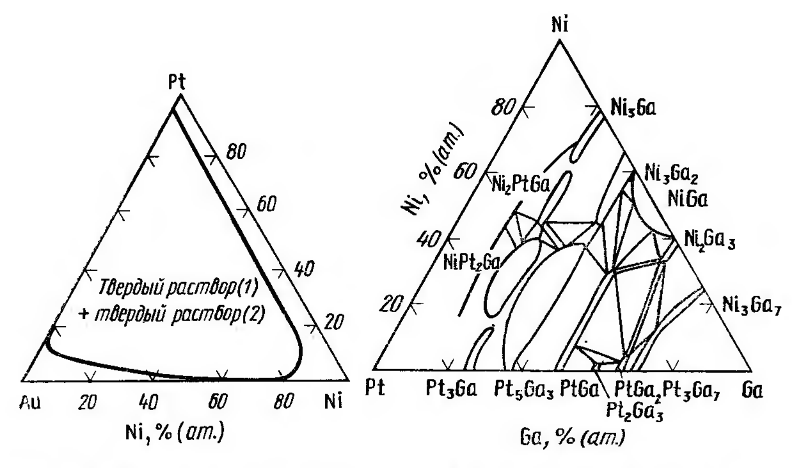


Рис. 5.348. Изотермическое сечение системы Pt—Au—Ni

Рис. 5.349. Изотермическое сечение системы Pt—Ga—Ni

Спрессованные брикеты из Cu и Pt отжигали при 1100 °C 36 ч в тиглях из Al_2O_3 в атмосфере ($CO+CO_2$). Образцы использовали как шихтовой материал в смесях с оксидами меди. Оксид меди отжигали на воздухе при 900 и 1050 °C по 12 ч для получения Cu_2O. Брикеты сплавов с Pt и оксидами Cu спекали в вертикальной трубчатой печи и охлаждали при комнатной температуре. Необходимое давление кислорода в газовой фазе достигали по методу Даркена — Гурри. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгеновского анализов.

Построены изотермические сечения системы при 1000 и 1200 °C в области Pt — CuO — Cu. Показано смещение фазовых границ в зависимости от равновесного давления кислорода [677].

Pt — Ag — Au. Использовали: Au с содержанием 0,01 % примесей; Pt аффинированную; Ag, восстановленное глюкозой из AgCl.

Сплавы готовили расплавлением в высокочастотной печи в корундизовых тиглях. Исследование проводили методами микроскопического и термического анализов, измерением твердости, механических и электрических свойств.

Приведена диаграмма равновесия системы (рис. 5.347). Установлено наличие моновариантной перитектической реакции образования тройного α-твердого раствора, богатого Au и Ag. Растворимость Au и Ag ограничивается при добавлении Pt и при 10 % (ат.) Pt образуется β-твердый раствор. Добавление Ag к сплавам Au с Pt сужает область α-твердого раствора [678].

Pt — Au — Ni. Использовали: Au 99,99 %, Ni 99,998 %, Pt 99,9 %.

Сплавы готовили в тиглях из Al_2O_3 в защитной атмосфере (смесь N_2 и 10 % H_2); отжигали при 1260—812 °C в течение 300—800 ч. Исследование выполняли методами микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Кроме того, проведен расчет ряда изотерм системы. Получено хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных изотермических сечений системы при 812 (рис. 5.348), 950, 1000, 1150 и 1260 °C [679].

Pt — Zn — Cd. В системе было обнаружено существование нескольких электронных соединений. Соединение Pt_2ZnCd обладает тетрагональной структурой типа CuAu с a=0,290, c=0,724 нм. Соединение $Pt_3Zn_{4,4}Cd_{0,6}$ обладает гексагональной структурой типа Th_3Pd_5 с a=0,705, c=0,279 нм. Соединение $Pt_3Zn_2Cd_4$ обнаружило стабильную структуру Ti_2Ni в интервале температур 315—750 °C с a=1,186 нм [602].

Pt — Zr — O. Для приготовления сплавов использовали ZrO_2. Сплавы готовили в дуговой печи. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов и измерением плотности.

Построен изотермический разрез системы при 600 °C с определением границ существования фазы типа $Ti_2Ni(\varepsilon)$ [(61,5—62) % (ат.) Zr, 25 % (ат.) Pt, (13,5—13) % O_2]. ε-фаза имеет кубическую решетку с параметром $a_0=1,2485\pm0,0006$ нм при 13,5 % (ат.) O_2 и $a_0=1,2509+$ $+0,0001$ нм при 13 % (ат.) O_2 [585].

Pt—Y—Fe. На сплавах системы, имеющих составы $Y(Fe_{1-x}A_x)$, где A — Pt, Co, Al, измерены сверхтонкие поля ^{89}Y, ^{19}Co, ^{127}Al [680].

Pt — Ga — Ge. Смесь компонентов нагревали в кварцевых ампулах в высокочастотной печи, а затем плавили в дуговой печи. Гомогенизировали в течение 2 сут при 800 °C. Исследования проводили методами рентгеновского и металлографического анализов.

Построены изотермические сечения системы при 800, 700 и 200 °C. При 800 °C найдены тройные фазы: Pt_6GaGe типа U_3Si, a=0,549, c=0,787 нм; Pt_4GaGe типа Ni_2Si, $a=0,790+0,2$ нм, $b=0,552\pm0,2$ нм, $c=0,405+0,1$ нм; $PtGa_mGe_{1-m}$ периоды изменяются от $a=0,608\pm0,1$ нм, $b=0,673\pm0,1$ нм, $c=0,370\pm0,1$ нм [для 58 % (ат.) Pt+42 % (ат.) Ge] до $a=0,619\pm0,3$ нм, $b=0,566\pm0,2$ нм, $c=0,362\pm0,1$ нм [для 50 % (ат.) Pt, 20 % (ат.) Ga и 30 % (ат.) Ge] [681].

Pt — Ga — Ni. Для приготовления сплавов использовали металлы чистотой выше 99,9 %.

Сплавы готовили расплавлением элементов сначала в кварцевой ампуле при 1200 °C, а затем в дуговой печи в атмосфере аргона. Сплавы гомогенизировали при 1200 °C и отжигали при различных температурах. Исследование проводили методом рентгеновского анализа на CuK_α-излучении.

Построено изотермическое сечение при 860 °С (рис. 5.349). Найдены тройные фазы Ni_3PtGa со структурой типа Cu_3Au и $NiPt_2Ga$ со структурой типа CuAu [682].

Pt — Ti — Re. В системе исследовано влияние электронной концентрации на упорядочение тройных фаз типа CsCl. По разрезу TiRe—TiPt при отношении электрон/атом = 6,2 упорядочения обнаружено не было [9].

Pt—Ge—Nb. Измерена T_K в зависимости от состава и термообработки по разрезу Nb_3Ge — Nb_3Pt. Кривая зависимости T_K проходит через минимум при 10 % (ат.) Pt, не опускаясь ниже 4,5 К [683].

Pt — Ge — Ni. Сплавы готовили из элементов, чистотой 99,5 %, сплавлением в электропечи в атмосфере аргона под давлением $0{,}5\cdot10^5$ Па и термообрабатывали при температурах 750, 600 и 400 °С. Исследование проводили методом рентгенофазового анализа.

Построены изотермические сечения системы при 750, 600 и 400 °С. Структуры из области $Ni_N Pt_{N'} Ge_{<25}$ $[N+N'+(<25)=100]$ принадлежат к типу Cu. Фаза Ni_2PtGe относится к типу Cu_3Au. Соединение $NiPt_2Ge$ имеет новую структуру, а фаза $Ni_{0,5}Pt_{2,5}Ge$ относится к структурному типу Zr_3Si. Соединение $Ni_{1-N}Pt_NGe$ принадлежит к типу MnP (рис. 5.350—5.352) [684].

Pt — V — Co. Чистота исходных металлов: V электронно-лучевой плавки 99,97 %, Со электролитический, Pt 99,9 %.

Предварительно спрессованные под давлением $6\cdot10^{13}$ Па/м² образцы сплавляли в дуговой печи. Гомогенизировали при 1000 °С в течение 200 ч и закаливали в воду. Исследование проводили методами микроскопического и рентгеновского анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе при 1000 °С (рис. 5.353) [9, 685].

Pt — Nb — Co. Чистота исходных металлов: Ni электронно-лучевой плавки; Со электролитический, 99,9 %; Pt 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, изучали в литом, гомогенизированном при 1100 °С и закаленном с 1000 °С состояниях. Исследования проводили методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе при 1000 °С (рис. 5.354). Обнаружено тройное соединение с гранецентрированной кубической структурой.

Pt — Ta — Co. Чистота исходных металлов: Та электронно-лучевой плавки, 99,9 %; Со электролитический; Pt 99,9 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, изучали в литом, гомогенизированном при 1100 °С и закаленном с 1000 °С состояниях. Исследование проводили методами микроструктурного и рентгеновского анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлен характер фазовых равновесий в системе при 1000 °С (рис. 5.355). Обнаружены новые тройные соединения Ta_5Co_2Pt, TaCoPt, $Ta(Co_{0,6}Pt_{0,4})_3$. Соединение $Ta(Co_{0,6}Pt_{0,4})_3$ имеет структурный тип Ni_3Sn [9, 686].

Pt—Cr—Mn. Сплавы для исследования получали методом дуговой плавки и отжигали при 950 °С.

Рентгеновским методом с использованием Cu K_α-излучения были определены периоды решетки в упорядоченных и неупорядоченных сплавах $Pt_3Mn_xCr_{1-x}$. Сплавы имеют кубическую, плотноупакованную структуру.

Изучалась магнитострикция сплавов, которая меняет знак в области составов $0{,}5>x>0{,}3$ [687]. Измерена спонтанная намагниченность

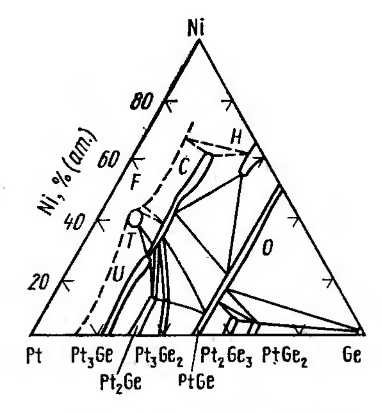


Рис. 5.350. Изотермическое сечение системы Pt—Ge—Ni при 750 °С

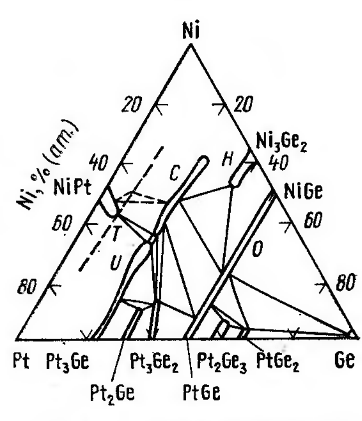


Рис. 5.351. Изотермическое сечение системы Pt—Ge—Ni при 600 °С

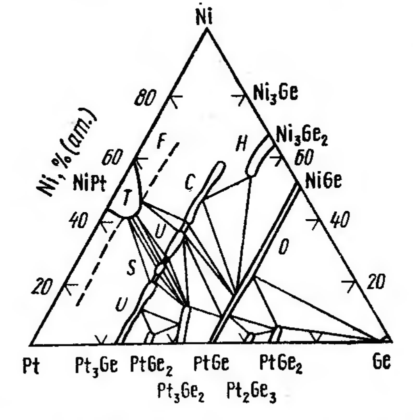


Рис. 5.352. Изотермическое сечение системы Pt—Ge—Ni при 400 °С

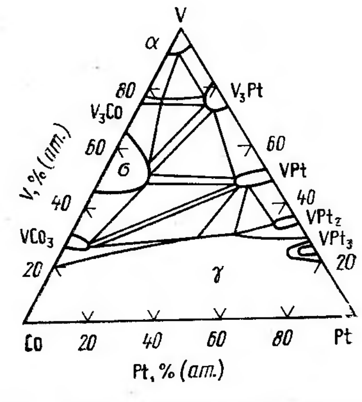


Рис. 5.353. Изотермическое сечение системы Pt—V—Co при 1000 °С

сплавов составов $0\leqslant x\leqslant1$. Средний магнитный момент на атом $(\bar{\mu})$ изменяется от $\mu_Б=5{,}8\cdot10^{-24}$ А/м² (Pt_3Cr) до $\mu_Б=1{,}02\cdot10^{-23}$ А/м² (Pt_3Mn). Температура Кюри (T_K) растет от $x=1$ (395 К) до $x=0$ (481 К) и показывает минимум около $x=0{,}8$ [688].

Pt — Mo — Re. В системе исследован Mo угол при 1050, 1600 и 1800 °С (рис. 5.356). Определена температура перехода в сверхпроводящее состояние, которая не превышает 6,4 К [9].

Методом микрорентгеноспектрального анализа исследована взаимная диффузия и определен фазовый состав диффузионных зон [689].

Pt — Fe — Co. Рассчитано электросопротивление тройного сплава $Pt_{50}Fe_{12,5}Co_{37,5}$. Приведены результаты измерения высокотемпературного сопротивления сплава [690].

Pt — Fe — Ni. Методами микроскопического и рентгеновского анализов были изучены сплавы системы после термообработок при 1000—1200, 600 и 475 °С.

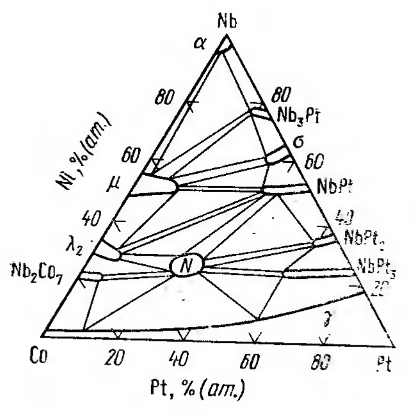


Рис. 5.354. Изотермическое сечение системы Pt—Nb—Co при 1000 °C

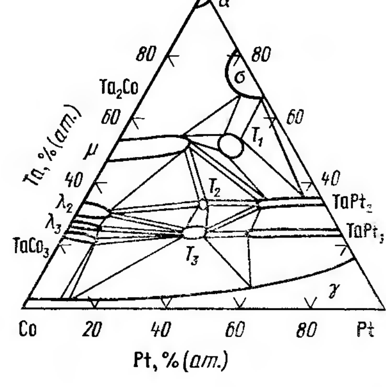


Рис. 5.355. Изотермическое сечение системы Pt—Ta—Co при 1000 °C

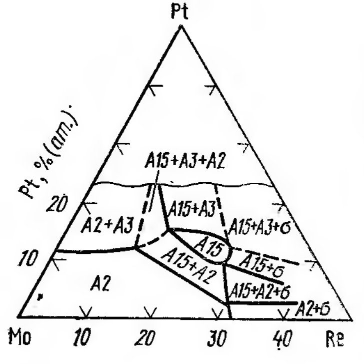


Рис. 5.356. Изотермическое сечение системы Pt—Mo—Re при 1000 °C

Найдено, что при 600 °C между соединениями FePt и NiPt, имеющими упорядоченные тетрагональные структуры типа $L1_0$ ($c/a<1$), наблюдается непрерывная растворимость. При содержании Pt ~60 % (ат.) найдены две тетрагональные фазы с близкими значениями c/a. Соединения Fe_3Pt и $FePt_3$, обладающие кубической структурой типа $L1_2$, образуют широкие поля тройных твердых растворов. Соединение $FeNi_3$ с кубической решеткой имеет при 475 °C область гомогенности ~20—35 % Fe и растворяет <5 % (ат.) Pt. Приведены периоды решеток всех сплавов, отожженных при 600 и 475 °C [691].

Проведено исследование кристаллизации сплава в магнитном поле на сплавах системы, имеющих составы $Pt_{1-x}Ni_xFe$ [692].

Pt — Co — Ni. В данной системе исследовано упорядочение сплавов псевдобинарного разреза PtCo — PtNi. Отмечается линейное снижение температуры упорядочения [9].

Другие известные данные о системах, содержащих платину, касающиеся образования в них соединений, приведены в табл. 5.42.

Ru — Be — Al — Sc. Исследован ряд сплавов Ru с Al, Be и Sc. Найдено, что добавка 0,1 % Ru к Be, легированному Al и Sc, не оказывает влияния на процесс спекания между 1100 и 1250 °C [374].

Ru—Mg—U—Fe. Изучено распределение Ru в несмешивающихся жидких фазах на основе Ni и U с 11 % (по массе) Fe при 950 °C [693].

Ru—U—Mb—Mo. Производили измерение твердости сплавов с содержанием 1—2 % (по массе) Ru, 7,5—12 % (по массе) Mo, 2—3 %

ТАБЛИЦА 5.42

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ С ПЛАТИНОЙ [377]

Система	Соединение	Тип структуры	Параметры решетки, нм
Pt—Cu—Al	$Pt_{50}Cu_{25}Al_{25}$	CuAu	$a=0,397$, $c=0,350$
Pt—Cu—Ga	$Pt_{50}Cu_{25}Ga_{25}$	CuAu	$a=0,396$, $c=0,350$
Pt—Cu—In	$Pt_{50}Cu_{25}In_{25}$	CuAu	$a=0,434$, $c=0,374$
Pt—Ag—Mg	$Pt_{50}Ag_{25}Mg_{25}$	NiAg	$a=0,408$, $c=0,541$
Pt—Ag—Hg	$Pt_{33}Ag_{33}Hg_{34}$	NiAs	$a=0,408$, $c=0,540$
Pt—Ag—Al	$Pt_{50}Ag_{25}Al_{25}$	NiAs	$a=0,409$, $c=0,544$
Pt—Ag—Tl	$Pt_{50}Ag_{25}Tl_{25}$	NiAs	$a=0,410$, $c=0,547$
Pt—Ag—P	Pt_2AgP	β-Mn	$a=0,721$
Pt—Fr—Sn	PtSnFr	Fe_2P	$a=0,7406$, $c=0,3950$, $c/a=0,533$
Pt—Zn—Tl	Pt_2ZnTl	FeSi	$a=0,486$
Pt—Zn—Ge	Pt_2ZnGe	FeSi	$a=0,489$
Pt—Zn—Pd	Pt_2ZnPd	FeSi	$a=0,495$
Pt—Sc—Sn	PtSnSc	Fe_2P	$a=0,741$, $c=0,362$, $c/a=0,49$
Pt—Y—Sn	PtSnY	Fe_2P	$a=0,7433$, $c=0,3992$, $c/a=0,537$
Pt—Gd—Sn	PtSnGd	Fe_2P	$a=0,7462$, $c=0,4034$, $c/a=0,540$
Pt—Tb—Sn	PtSnTb	Fe_2P	$a=0,7437$, $c=0,4001$, $c/a=0,538$
Pt—Dy—Sn	PtSnDy	Fe_2P	$a=0,7427$, $c=0,3981$, $c/a=0,536$
Pt—Tm—Sn	PtSnTm	Fe_2P	$a=0,7404$, $c=0,3923$, $c/a=0,536$
Pt—Yb—Sn	PtSnYb	Fe_2P	$a=0,7349$, $c=0,3933$, $c/a=0,533$
Pt—Lu—Sn	PtSnLu	Fe_2P	$a=0,7382$, $c=0,3902$, $c/a=0,529$
Pt—Ho—Sn	PtSnHo	Fe_2P	$a=0,7418$, $c=0,3986$, $c/a=0,535$
Pt—As—S	$Pt_{33}S_{12}As_{55}$	FeS_2	$a=0,594$
	$Pt_{33}S_{24}As_{43}$	FeS_2	$a=0,593$
	$Pt_{33}S_{34}As_{33}$	FeS_2	$a=0,593$
	$Pt_{33}S_{40}As_{27}$	FeS_2	$a=0,592$
Pt—Sb—Bi	$Pt_{33}Sb_{50}Bi_{17}$	FeS_2	$a=0,648$ [9]
	$Pt_{33}Sb_{33}Bi_{34}$	FeS_2	$a=0,657$ [9]
	$Pt_{33}Sb_{17}Bi_{50}$	FeS_2	$a=0,659$ [9]
Pt—Sb—Te	$Pt_{33}Sb_{60}Te_7$	FeS_2	$a=0,647$
	$Pt_{33}Sb_{55}Te_{12}$	FeS_2	$a=0,647$
	$Pt_{33}Sb_{43}Te_{24}$	FeS_2	$a=0,648$
	$Pt_{33}Sb_{33}Te_{34}$	FeS_2	$a=0,648$
Pt—P—As	$Pt_{33}P_{50}As_{17}$	FeS_2	$a=0,577$
	$Pt_{33}P_{30}As_{34}$	FeS_2	$a=0,584$
	$Pt_{33}P_{17}As_{50}$	FeS_2	$a=0,589$
Pt—Se—Tl	$Pt_{33}Se_{50}Te_{17}$	CdF_2	$a=0,377$, $c=0,509$
	$Pt_{33}Se_{33}Te_{34}$	CdF_2	$a=0,38$, $c=0,51$
	$Pt_{33}Se_{17}Te_{50}$	CdI_2	$a=0,398$, $c=0,513$

(по массе) Nb (остальное U) при комнатной температуре и между 300 и 900 °C.

Исследовали коррозионную стойкость в гидротермальных условиях при 260—360 и 410 °C [340].

RuTi—RuZr—RuHf. Чистота металлов, использованных для приготовления сплавов, составляла: Ru 99,82 %; Ti 99,88 %; Zr 99,9 %; Hf 99,2 %.

Сплавы готовили в дуговой печи. Квазитройную систему RuTi—RuZr—RuHf исследовали методом симплекс-решеточного планирования эксперимента. Для получения поверхностей «состав — твердость, период решетки, магнитная восприимчивость» при комнатной температуре была выбрана модель четвертой степени приближения. Полученные поверхности соответствуют поверхностям с непрерывной взаимной растворимостью интерметаллических соединений RuTi, RuZr и RuHf [340].

RuNb—W—Re. Изложены результаты экспериментального определения удельной теплопроводности, полной полусферической и монохроматической степени черноты Re и сплавов тройных систем (W—25Re—1Ru—1Nb) в интервале 20—2327 °C [694].

Ru—Cr—Fe—Ni. Для сплавов Fe, содержащих 20 % (по массе) Cr и соответственно 29 % (по массе) Ni и 13% (по массе) Ru, подсчитаны частотный фактор и энергия активации диффузии рутения [570].

Ru—Mo—W—Ni. Получены двухфазные сплавы составов: 1 % (по массе) Ru, (5,8—5) % (по массе) Ni, 90 % (по массе) W и (0,5—3,5) % (по массе) Mo, обладающие при обычной температуре хорошими прочностными свойствами, пластичностью и устойчивостью к окислению. Сплавы получены методом порошковой металлургии [374].

Ru—Mo—B—C. Исследовали влияние добавок Pt металлов (среди них Ru) на ковкость образцов из Mo при комнатной температуре. Были приготовлены образцы с содержанием 0,15 % (по массе) Ru и небольшого количества C (или B).

Установлено, что при добавлении к Mo (0,1—0,2) % (по массе) Ru твердость уменьшалась на HV 35—40. Образцы были нековкими. Совместные добавки 0,15 % (по массе) Ru и небольшого количества C (или B) делали образцы мягкими и ковкими (HV уменьшалась на 30 единиц). Ru повышает прочность сплава при высокой температуре [695].

Ru—W—Fe—Ni. Методом порошковой металлургии получены сплавы составов: 1 % (по массе) Ru; (0,9—4,5) % (по массе) Fe; (4,5—8,1) % (по массе) Ni; 90 % (по массе) W. При комнатной температуре сплавы имеют высокую твердость и ковкость [374].

Ru—Rh—Ir—Pt. По результатам микроструктурного, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, измерения твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены в графическом и аналитическом видах [598].

Ru—Rh—Pd—Pt. Проведено исследование сплавов системы методами микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерением твердости и микротвердости. По результатам исследования построено изотермическое сечение при 1400 °C. Границы фазовых областей представлены в виде уравнений второго порядка [598].

Rh—Ir—Pd—Pt. Проведено исследование дислокационной структуры и жаропрочности сплава четверной системы, содержащего 35 % Pd. Показано влияние условий рекристаллизации на технологию изготовления листовых полуфабрикатов [696].

Pt—Pd—Rh—Ir. По результатам микроструктурного, рентгенофазового, локального рентгеноспектрального анализов, измерения твердости и микротвердости построено изотермическое сечение системы при

1400 °C. Область несмешиваемости в твердом состоянии прилегает к стороне Pd—Ir и проникает в концентрационный тетраэдр на 20 % (ат.) [598].

Pd—Cu—Ag—Al. Для приготовления сплавов использовали Pd чистотой 99,95 %; Ag 99,999 %; Cu 99,99 %; Al 99,9 %.

Плавление проводили в высокочастотной печи в инертной атмосфере. Полученные образцы отжигали с последующим медленным охлаждением. Исследование проводили методами микроструктурного, рентгенографического и термического анализов, измерением твердости и микротвердости.

Установлено, что характер взаимодействия между соединением $(Pd_2Al)_3Cu$ и Ag изображается диаграммой состояния с ограниченной растворимостью компонентов. Сплавы с содержанием менее 5 и более 95 % (ат.) Ag находятся в области расслаивания в жидком состоянии. Температура монотектического равновесия составляет 1007 °C, эвтектического — 832 °C. Соединение $(Pd_2Al)_3Cu$ претерпевает полиморфное превращение при 825 и 335 °C.

Построен лучевой разрез системы Pd_2Al—Ag—$(Pd_2Al)_3Cu$, выходящий из Ag угла и проведенный к стороне Pd_2Al—$(Pd_2Al)_3Cu$ в соотношении $Pd_2Al : (Pd_2Al)_3Cu = 3 : 2$. Найдено, что сплавы с содержанием более 17,5 % (ат.) Ag находятся в области расслаивания в жидком состоянии. Образцы с содержанием (2,5—27,5) % (ат.) Ag состоят из кристаллов твердого раствора Pd_2Al и эвтектики, образованной твердыми растворами на основе соединений Pd_2Al, $(Pd_2Al)_3Cu$ и Ag (по данным Д. Н. Губиевой).

Pt—Au—Sb—Mn. Исследована структура и магнитные свойства сплавов четверной системы, которые лежат в области составов $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ при $0 \leqslant x \leqslant 1$ [697].

Pd—In—Sn—Mn. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции и магнитного анализа исследованы структура и свойства сплавов $Pd_2MnIn_{1-x}Sn_x$ при $0 < x < 1$. Все сплавы однофазны и представляют собой упорядоченные интерметаллиды со структурой Гейслера $L2_1$. Магнитный момент, локализованный в позициях Mn $\sim 4{,}3\mu_Б$. При увеличении x от 0 до 1 в сплавах $Pd_2MnIn_{1-x}Sn_x$ антиферромагнитное упорядочение г. ц. к. (Mn) типа 2 сменяется на антиферромагнитное поле 3*A*, а затем на ферромагнитное в соответствии с увеличением концентрации электронов. $\theta_{C\perp}$ меняется от 167 до 189 K, $\theta_{C\parallel}$ — от 141 до 176 K, T_K — от 201 до 52 K $Q_к$ [698].

Pd—Sn—Sb—Mn. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции и магнитного анализа исследована структура и свойства сплавов $Pd_2MnSn_{1-x}Sb$ $(0 < x < 1)$.

Все сплавы однофазны и представляют собой упорядоченные интерметаллиды со структурой Гейслера $L2_1$. При увеличении x от 0 до 1 θ_C увеличивается от 189 до 255 K, $T_к$ — от 201 до 259 K [698].

Pd—V—Nb—Mo. Исходными материалами для приготовления сплавов служили: Mo 99,9 %; Pd 99,9 %; Nb 99,85 %; V марки ВЭЛ-1.

Сплавы готовили в дуговой печи в инертной атмосфере, гомогенизировали при 1400 и отжигали при 1050 °C.

С помощью симплекс-решеточного метода планирования Шеффе и совокупности методов физико-химического анализа определены границы растворимости в четверной системе Pd—Mo—V—Nb. Представлены изолинии растворимости при 1050 °C. Установлено, что растворимость носит немонотонный характер. Максимуму на поверхности отклика соответствует вершина, лежащая в Nb углу. Экстремальная точка минимума локализуется в V углу.

Исследована коррозионная стойкость твердого раствора на основе Mo в кислых и щелочной средах (по данным А. П. Алихановой).

Pd—V—Ni—Pt. Исследованы термоэлектрические свойства сплавов V, легированных (1,5—1,3) % Ni, (0,5—12) % Pd и (1—5) % Pt. Легирование Ni, Pd и Pt повышает т. э. д. с. V на ~3 мВ при 1500 °С. Все исследованные сплавы имеют высокие и довольно близкие значения т. э. д. с. (>30 мВ при 1500 °С), а также форму зависимости т. э. д. с. от температуры, которая выше 300 °С с достаточной степенью точности описывается уравнением: $E=A+Bt+Ct^2$ (A, B и C — постоянные коэффициенты, полученные при обработке экспериментальных данных) [699].

Ru—Ce—Fe—Co—Ni. Исходными материалами служили: Ce 99,86 %; Fe, Co и Ni 99,95 %; Ru 99,82 %.

Сплавы готовили методом дуговой плавки, отжигали при 600 °С. Исследование диаграммы состав — свойство квазичетверной системы $CeFe_2$—$CeCo_2$—$CeNi_2$—$CeRu_2$ выполняли методом симплекс-решеточного планирования эксперимента и следующих методов физико-химического анализа: микроструктурного, рентгенофазового и измерения твердости. Состав сплава задавали четырьмя параметрами: X_1, X_2, X_3, X_4 ($\sum_{i=1}^{4} X_i = 1$, $X_i \geqslant 0$), где X_i — мольная доля i-того компонента (одной из фаз Лавеса $CeMe_2$). Аппроксимация произведена полиномом неполной четвертой степени. Значения функций просчитывали во всех точках концентрационного тетраэдра с шагом $h=0{,}1$.

В работе получены поверхности отклика периода кристаллической решетки и твердости как функции состава. Можно отметить, что периоды решетки и твердость в квазичетверной системе изменяются немонотонно [340].

Ru—Sm—Fe—Co—Ni. Для приготовления сплавов использовали: Sm 99,87 %; Ru 99,98 %; Fe, Co и Ni 99,95 %.

Сплавы готовили в дуговой печи, отжигали при 600 °С. Исследование диаграммы состав — свойство квазичетверной системы $SmRu_2$—$SmFe_2$—$SmCo_2$—$SmNi_2$ выполняли методами симплекс-решеточного планирования эксперимента, рентгенофазового и измерением твердости.

Получены проекции линий равного выхода поверхностей отклика твердости сплавов на некоторые сечения концентрационного тетраэдра [700].

Ru—Ni—Ta—Cr—W. Получен сплав, используемый для наконечников перьев, с большой твердостью, необычной устойчивостью к исписыванию, легко обрабатываемый и химически устойчивый. Состав сплава, % (по массе): 10Ru, 15Ni, 35W, 35Cr, 5Ta [701].

Ru—Fe—Rh—Pd—Pt. Исследовано влияние примеси Fe на жаропрочность сплава, содержащего, %: 25Pt—10Pd—1Rh—5Ru [588, 696].

Ru—Al—Ti—Fe—C—N. Изучали влияние благородных металлов-добавок на улучшение ковкости стали. Изучали сплавы с добавками Ru следующих составов, % (по массе):

Ru	C	N	Al	Ti
5,8	0,076	0,003	0,02	0,02
10,2	0,029	0,001	0,02	0,03

Сплавы гомогенизировали при 1250 °С. Образцы механически очищали от поверхностных дефектов плавки и прокатывали при 1050 °С и на холоду до диаметра 0,951 см.

Выяснено, что добавки Ru повышают ударную вязкость стали и существенно понижают температуру перехода. Упрочнение стали добавками Ru объясняется стабилизацией аустенита [702].

Ru—(Hf, Zr)—Nb—Ta—W(C, B). Исследовали влияние добавок металлов VIII группы Ru, Hf, Zr, C и B на поведение сплавов системы W—Ta—Nb при температурах 1100—1500 °С при механических нагрузках. Ru способствует общему упрочнению сплавов [703].

Ru—Co—Cr—Ni—Mo—V. Сплав состава, % (ат.): 40Ru, 30Co, 23Cr, 5Ni, 1Mo и 1V хорошо деформируется и обладает высокой коррозионной стойкостью [374].

6 ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

6.1. Материалы для электрических контактов

Общая характеристика

Электрические контакты должны свободно коммутировать токи от 10^{-9} до 10^9 А при напряжении от 10^{-7} до 10^6 В. По конструктивному исполнению, если исключить переходные формы, электрические контакты можно разбить на три группы [706]:

подвижные, функция которых замыкать и размыкать цепь при кратковременной либо длительной коммутации тока;

скользящие, в которых происходит перемещение контактирующих поверхностей относительно друг друга без нарушения электрического контакта;

неразъемные, в которых в процессе работы не происходит разъединения контактирующих поверхностей.

Требования к материалам электрических контактов

Материалы для коммутирующих контактов должны удовлетворять следующим основным требованиям: быть коррозионностойкими, стойкими против электрической эрозии и износа; не свариваться; обладать высокой механической износостойкостью, особенно на истирание; легко обрабатываться давлением и металлорежущим инструментом, а также прирабатываться друг к другу; обладать высокими теплофизическими характеристиками; иметь низкую стоимость.

Контактные сплавы на основе золота

Сплавы на основе золота предназначены для коммутации электрического тока до 5 А (в зависимости от конструкции прибора). Состав и свойства основных контактных золотых сплавов: плотность (d), температура плавления ($T_{пл}$), твердость в отожженном состоянии (HB), удельное электросопротивление, температурный коэффициент электрического сопротивления (т. к. с.) приведены в табл. 6.1.

Контактные сплавы на основе золота отличаются высокой надежностью контактирования при низких электрических нагрузках. Наиболее полно контактные материалы характеризуются испытаниями в смешанной атмосфере, содержащей H_2S, SO_2 и NO_2. При этом наблюдается увеличение контактного сопротивления всех сплавов (рис. 6.1), особенно резкое у сплавов с высоким содержанием Ag. Их не рекомендуется применять при повышенных требованиях к надежности контактирования (табл. 6.2).

ТАБЛИЦА 6.1

СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА [3, 707]

Марка или состав	$T_{пл}$, °C	$d\cdot10^{-3}$, кг/м³	HB, МПа	ρ, мкОм·м	т. к. с×$\times10^{3}$ град$^{-1}$
Зл999,9	1064	19,3	250	2,3	4,0
ЗлН5	995	18,3	950	13,0	0,71
Au—5 % Co	1010	18,2	—	6,0	—
ЗлПл—7	1060	19,44	400	10,2	0,77
ЗлСр600—400	1026	14,65	480	11,5	0,83
ЗлСр750—250	1043	16,0	380	10,0	0,95
ЗлСрМ583—80	878	13,24	—	11,5	—
ЗлСрМ583—300	835	13,92	1250	10,8	—
Au—20 % Ag—10 % Cu	986	15,05	1140	14,0	0,45
Au—40 % Pd—30 % Ag	1440	12,9	650	22,0	0,32

Контактные сплавы на основе металлов платиновой группы

Контакты из чистой платины обладают низким и стабильным переходным сопротивлением, но подвержены мостиковой эрозии. Стойкость к эрозии и свариванию выше у сплавов Pt с Ni и Ir. Вместо сплавов Pt—Ir можно применять более экономичные сплавы Pt—Ru. Pd в качестве контактного материала в основном используют в виде гальванических покрытий и в сплавах с Ag. Rh применяют для покрытий прецизионных контактов. Толщина покрытия зависит от требований к механическому износу и составляет 2,5—50 мкм. Физико-механические свойства контактных материалов на основе металлов платиновой группы приведены в табл. 6.3.

Области применения контактов приведены ниже [716].

Ag—Pd: сигнальная аппаратура, телефонные реле, телефонные номеронабиратели, регуляторы напряжения, управление флюоресцентными лампами, бензино- и маслоизмерители, защитные устройства электродвигателей, органы телевизионного управления, выключатели холодильников и термостатов.

Ag—Pt: радиоаппаратура, приборы автоматики и настройки радио, радиовибраторы и устройства питания от сети радио, электромагнитные счетчики.

Pt—Ir: прецизионные реле, работающие без дуги; кассовые машины, пожарные сигнализаторы, телеграфные реле, малогабаритные и миниатюрные реле радиоэлектроники, регуляторы скорости, магнето авиационные, автомобильные и морские, пирометры, вибропреобразователи, промышленные регуляторы электронапряжения, электробритвы, термостаты и нагреватели, сигнальные реле.

Pt—Rh: магнето постоянного и переменного тока; термопары.

Pt—Ni: телеграфная и телефонная аппаратура.

Pt—Ru: регуляторы скорости, кассовые машины, пожарные сигнализаторы, бензино- и маслоизмерители, контрольные реле электрооборудования в авиации, регуляторы напряжения, магнето авиационные и морские, регуляторы освещения, реле железнодорожной сигнализации, термостаты и нагреватели, сигнальные реле.

Pd—Ag: прецизионные реле, сигнальная аппаратура, гнезда телефонных коммутаторов, телефонное оборудование, токосъемники потенциометров, промышленные регуляторы напряжения, звуковые реле, реле уличных сигналов.

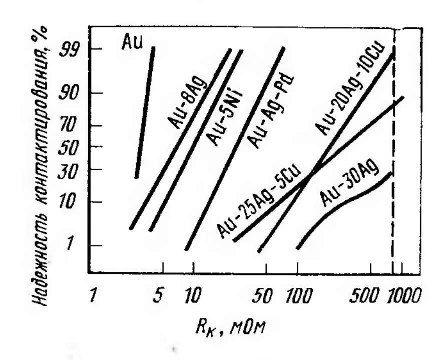


Рис. 6.1. Надежность контактирования и контактное сопротивление R_K сплавов на основе Au после выдержки в атмосфере $1,6\cdot10^{-4}$ % ($H_2S+SO_2+NO_2$) при влажности 75 % и выдержке 10 сут, нагрузка на контакт 0,1 Н, Au—5Ni, Au—Ag—Pd, Au—20Ag—10Cu, по данным [37]; Au—8Ag, Au—25Ag—5Cu, по данным [709]

Pd—Ag—Ni: часы, скользящие контакты прецизионных потенциометров, термостаты и нагреватели, сигнальные реле.

Pd—Ir; Pd—Ru: звуковое реле, вибрационные регуляторы напряжения и числа оборотов, вибрационные преобразователи, выпрямители.

ТАБЛИЦА 6.2

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Материал	Область применения	Форма применения
Чистое золото	Антикоррозионная защита серебряных контактов, миниатюрные контактные заклепки, шары и штеккеры	Гальванические и напыленные покрытия, металлургическое золото
Твердое золото (0,1—0,15 % Ni или Co)	Дорожки контактов скольжения, поворотные переключатели, штеккерные разъемы	Гальванические покрытия
Au—Ag8; Au—Ag20	Слабонагруженные контакты в телефонной сети, транзисторных цепях, контакты штепсельных разъемов	Цельносплавные и плакированные заклепки, контактные шары
Au—Ag25—Cu5; Au—Ag20—Cu10	Контактные пружины, подвижные контакты слаботочных реле	Цельносплавные и плакированные контакты, контактные шары
Au—Co5 (гетерогенный); Au—Ni5; Au—Ag26—Ni3	Устойчивые к переносу материала контакты реле, датчиков световой сигнализации, измерительных приборов, электрических часов	Заклепки, плакированные контакты, контактные шары
Au—Pt7	Контакты для специальных реле и измерительных приборов	Контактные заклепки

ТАБЛИЦА 6.3

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ [707, 716]

Марка сплава	$T_{пл}$, °C	$\gamma \cdot 10^{-3}$, кг/м³	$\rho \cdot 10^{-2}$, МкОм·м	НВ, МПа	$\sigma_В$, МПа	δ, %
Пл99,9	1773	21,45	16,5	400	150	50
Рд99,9	1966	12,4	4,5	550	560	15
Пд99,8	1554	12,16	10,8	320	200	30
ПлИ—10	1794	21,54	25,0	1260	430	25
ПлИ—25	1875	21,68	33,0	2460	900	20
ПлРу—10	1780	19,95	43,0	1900	450	28
ПлРд—10	1840	20,0	19,2	900	320	35
ПлН—4,5	1700	20,17	23,0	1350	450	28
ПдИ—10	1565	12,74	26,0	1250	380	30
ПдИ—18	1580	13,25	36,0	1950	650	15
ПдСр—20	1425	11,79	30,0	500	380	35
ПдСр—30	1357	11,61	33,0	560	370	28
ПдСр—40	1330	11,44	35,0	610	350	25
ПдСрК—35—5	1350	11,32	40,8	1920	650	19

Контактные сплавы на основе серебра

Чистое серебро редко используют для коммутирующих контактов. Вместо него в настоящее время применяют сплавы твердого Ag (до 3 % неблагородного легирующего компонента), которые обладают высокой эрозионной стойкостью и стойкостью к свариванию. Реже применяют сплавы Ag с Zn и Cd, а также с высоким содержанием Cu. Вместо них целесообразно использовать гетерогенные материалы, получаемые внутренним окислением (ВО) сплавов Ag. Метод ВО целесообразен также для упрочнения сплавов Ag—Pd [37]. Физико-механические свойства контактных серебряных сплавов приведены в табл. 6.4.

Стойкость к обгоранию серебряных сплавов, являющаяся важной характеристикой контактного материала, приведена в табл. 6.5.

Основным недостатком серебра как контактного материала является образование токонепроводящей пленки из сульфидов серебра в атмосфере, содержащей сернистые соединения. Стойкость серебра к потускнению повышается при легировании Cd, Sb, Zn, Sn. Однако при низких электрических нагрузках эти сплавы имеют недопустимо высокое контактное сопротивление и в этих случаях рекомендуется применять сплавы Ag—Pd [710—711]. Контактное сопротивление этих сплавов уменьшается с увеличением содержания Pd (рис. 6.2), а стойкость к эрозии минимальна у сплава Ag—10Pd (рис. 6.3).

Электролитические сплавы Ag с Ni и Co отличаются высокой механической износостойкостью и применяются для покрытий скользящих контактов. Покрытия из сплавов Ag—Pd отличаются стабильным и низким переходным сопротивлением во влажной среде и в 4—6 раз более износостойки, чем чистое серебро [712].

При $I = 10 \div 15$ А, $U = 380$ В хорошие эксплуатационные характеристики у контактов из сплавов Cu—Ag—Cd, содержащих 2—6 % Ag, их рекомендуется использовать вместо материалов с высоким содержанием Ag, например вместо металлокерамики СН30м. Свойства серебряных бронз приведены в табл. 6.6.

Широко применяют контакты из различных композиций Ag—*Me*O, получаемых внутренним окислением сплавов. После ВО значительно

ТАБЛИЦА 6.4

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ

Марка сплава	Состав, % (по массе)	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³	$T_{пл}$, °C	НВ, МПа	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м	Т. к. с.·10³, град$^{-1}$
Ср999	Ag99,9	10,5	960,5	250	1,62	4,1
СрН—0.1	Ag—0,1Ni—0,15Cu	10,5	960	380	1,75	3,5
	Ag—0,15Ni	10,5	960	370	1,8	3,5
	Ag—1,5Si	10,45	950	550	2,1	3,2
СрМ960	Ag—4Cu	10,4	880	430	1,8	3,5
СрМ916	Ag—8,4Cu	10,3	790	600	1,9	3,5
СрМ900	Ag—10Cu	10,26	779	640	1,9	3,5
СрПд20	Ag—20Pd	10,79	1070	300	10,2	0,75
—	Ag—30Pd	10,94	1175	350	15,0	0,24
СрПл12	Ag—12Pt	11,23	970	1150	12,0	—
СрК86—14	Ag—14Cd	10,2	895	520	2,9	1,4
—	То же после ВО	10,1	—	700	2,3	—
СрКН75—24—1	Ag—24, 1Cd—0,4Ni	9,99	840	650	7,3	2,0
СрКд22Н1	Ag—22Cd—1Ni—0,5Fe	9,8	840	700	7,0	2,0
СрМгН—99	Ag—0,25Mg—0,25Ni	10,5	960	—	2,4	3,5
СрМгН—99.	После ВО	10,5	960	—	3,0	—
ЗлСрМН—2—97	Ag—2Au—0,3Mg—0,2Ni	10,6	963	400	2,8	3,4
ЗлСрМН—2—97	После ВО	10,6	963	680	3,0	—
СрМНЦр—99	Ag—0,25Mg—0,25Ni—0,274	10,5	960	410	2,5	3,5
СрМНЦр—99	После ВО	10,5	960	700	3,2	—
СрПМ20—0,3	Ag—20Pd—0,3Mg	10,7	1070	320	12,1	0,75
СрПМ20—0,3	После ВО	10,7	1070	820	13,0	—

повышается стойкость к эрозии и свариванию. Контактные характеристики ряда ВО-сплавов приведены на рис. 6.4 — 6.6 [713].

ТАБЛИЦА 6.5

ОБГОРАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ ($I = 10$ А, $U = 220$ В)

Сплав	Величина обгорания после $3 \cdot 10^5$ включений		Коэффициент обгорания, 10^{-3}	
	мг	мм³	мг/(А·с)	мм³/(А·с)
Ag	36	3,43	0,785	0,075
Ag—0,1Ni—(Cu+Be)	17	1,65	0,37	0,036
Ag—0,15Ni	24	2,28	0,525	0,05
Ag—3Cu	23	2,22	0,502	0,049
Ag—10Cu	23,5	2,28	0,512	0,041
Ag—10Cd	17	1,65	0,37	0,036
Ag—30Pd	69	6,33	1,505	0,138

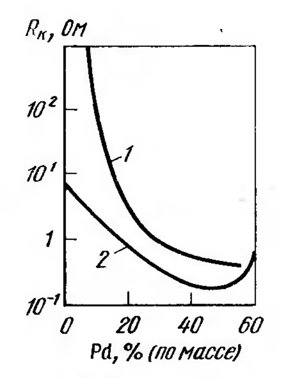


Рис. 6.2. Контактное сопротивление $R_к$ сплавов Ag—Pd при воздействии H_2S:
1 — $650 \cdot 10^{-4}$ % H_2S, контактное усилие 0,1 Н, 10 мВ, 10^6 включений; *2* — $15 \cdot 10^{-4}$% H_2S (1000 ч), относительная влажность 75 %, 100 мВ, 10 мА, 1000 Гц, контактное усилие 0,5 Н

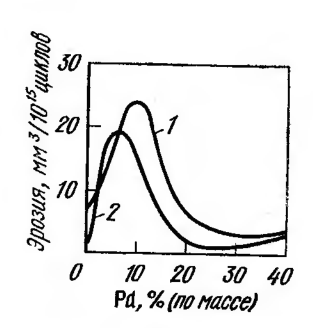


Рис. 6.3. Эрозия сплавов Ag—Pd при напряжении 60 В, контактном усилии 0,2 Н и силе тока, А:
1 — 0,1; *2* — 0,05

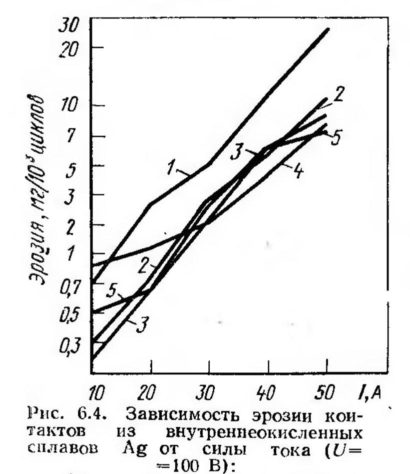


Рис. 6.4. Зависимость эрозии контактов из внутреннеокисленных сплавов Ag от силы тока (U=100 В):
1 — Ag; *2* — Ag—0,5La; *3* — Ag—12CdO; *4* — Ag—1Mn; *5* — Ag—1Mg

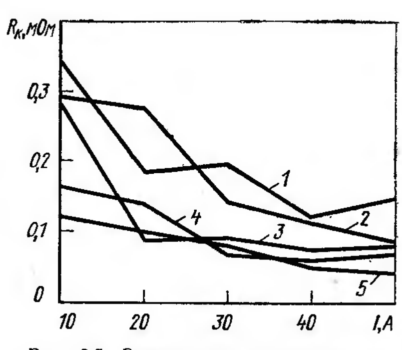


Рис. 6.5. Зависимость контактного сопротивления сплавов от силы тока (U=100 В):
1 — Ag—12CdO; *2* — Ag—3Mn; *3* — Ag; *4* — Ag—0,5La; *5* — Ag—1Mn

Наиболее широко в электротехнике применяют сплавы Ag—CdO (10—15 % CdO). Эффективность ВО повышается при окислении в кислороде при повышенном давлении и в атомарном кислороде (рис. 6.7) [714]. При этом, помимо увеличения производительности процесса, улучшается стойкость к свариванию, уменьшается разрывное усилие при сваривании и обгорание за счет диспергирования оксидных частиц (рис. 6.8) [715].

Добавки Be, Ce, Sc, Ba, Y, In, Ga, Sb, Sn, Te увеличивают стойкость к электрической эрозии материалов Ag—CdO, кроме того, добав-

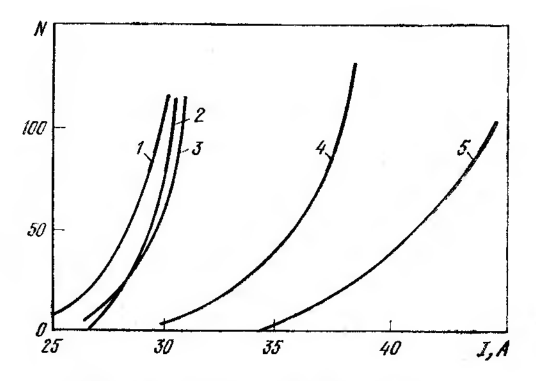


Рис. 6.6. Количество свариваний N за $3 \cdot 10^4$ циклов размыкания в зависимости от силы тока для сплавов:
1 — Ag; *2* — Ag—3Mn; *3* — Ag—1Mn; *4* — Ag—12CdO; *5* — Ag—0,5La

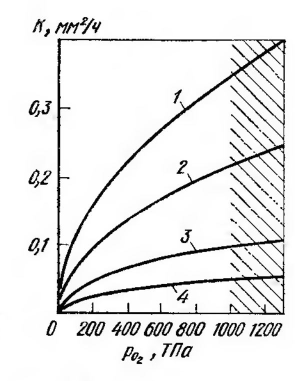


Рис. 6.7. Зависимость константы окисления K сплавов Ag—Cd при 600 °C от давления кислорода (заштрихованная область — окисление в атомарном кислороде при 1,33 ГПа):
1 — Ag—1Cd; *2* — Ag—2Cd; *3* — Ag—5Cd; *4* — Ag—10Cd

ки Be, Ce, Sc, La, Y, Ga ускоряют процесс ВО [714]. Легирование Co, Ni, Ti применяют для сдерживания роста зерна при ВО.

Основные области применения контактных серебряных сплавов перечислены ниже.

Ag: реле, сигнальная аппаратура, контакты вспомогательных цепей, термостаты, бытовые приборы, нагреватели воды, телефонная и телеграфная аппаратура, электроосаждение на контактные детали для электронной техники.

Твердое Ag: реле, магнитные пускатели, бытовые приборы, вспомогательные контакты автоматических выключателей.

Ag—Cu: реле, сигнальная аппаратура, светотехнические выключатели.

Ag—Cu—Ni: реле уличных сигналов, автомобильные и железнодорожные сигнальные реле, тепловые выключатели, преобразователи

ТАБЛИЦА 6.6

СВОЙСТВА СЕРЕБРЯНЫХ БРОНЗ

Сплав	$d \cdot 10^{-3}$	σ, мк См/м	$T_{пл}$, °C	HV*, МПа	$\sigma_В^*$, МПа
Cu—6Ag	9,0	49	1050—1075	500/1600	280/550
Cu—6Ag—1,5Cd	9,0	43	970—1055	550/1700	300/600
Cu—4Ag—1Cd	9,1	41	1010—1065	550/1650	300/560
Cu—5Ag—1,8Cd	9,1	38	920—1040	700/1700	320/620
Cu—2Ag	9,2	38	960—1050	700/1750	320/600
Cu—2Ag—1,5Cd	9,2	36	880—1040	700/1800	350/650

* В числителе — в отожженном, в знаменателе — в холодно деформированном состоянии.

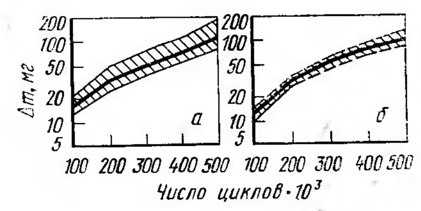


Рис. 6.8. Изменение массы контактов из сплава Ag—8,5Cd в зависимости от числа циклов коммутации при I=100 А: *а* — окисление на воздухе при t=800 °С и p=1,33 ГПа; *б* — окисление на воздухе при t=800 °С и p=6,71 ГПа

тока, авиационные реле и выключатели, управление флюоресцентными лампами, регуляторы освещения.

Ag—Cd: реле, бензо- и маслоизмерители, выключатели, стартеры, выключатели перегрузки холодильников и термостатов, тепловые выключатели.

Ag—Cd—Ni; Ag—Cd—Ni—Fe: реле — регуляторы напряжения.

Ag—Pd: сигнальная аппаратура, телефонные реле и номеронабиратели, бензо- и маслоизмерители, защитные устройства электродвигателей, органы телевизионного управления, контактные кольца.

Ag—Pt: радиоаппаратура, приборы автоматики, электромагнитные счетчики.

Ag—Mg—Ni; Ag—Au—Mg—Ni; Ag—Mg—Zr; Ag—Mg—Ni—Zr; Ag—Pd—Mg: заменители контактов из сплавов Pd—Ir, Au—Pd—Pt, Au—Ni, Au—Pt в малогабаритных и миниатюрных электромагнитных реле радиоэлектроники.

Ag—CdO: магнитные пускатели, реле среднего и тяжелого режима, автоматические терморегуляторы, контролеры электровозов и троллейбусов, концевые выключатели, бытовые приборы, кнопки управления.

Ag—CuO: сильно нагруженные контакты постоянного и переменного тока, авиационные реле среднего и тяжелого режима, автоматические предохранители, переключатели тепловозов.

Порошковые контактные материалы

В тех случаях, когда применение метода ВО технически неоправдано для производства гетерогенных материалов Ag—*Me*O, применяют метод порошковой металлургии. Так же как при ВО, технология производства порошкового материала оказывает значительное влияние на

ТАБЛИЦА 6.7

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Материал	$S_{c_{min}}$, мм²	$i_{н.с}$, кА	$F_{c_{max}}$, Н	σ_c, МПа
Ag—10 % CdO (порошковая металлургия)	0,25	4,0	320	250
Ag—15 % CdO (порошковая металлургия)	0,17	2,2	310	170
Ag—10 % CdO (ВО)	0,13	3,0	300	260
Ag—15 % CdO (ВО)	0,28	3,2	240	270

Примечание. S_c — площадь сваривания; $i_{н.с}$ — начальный ток сваривания; F_c — сила сваривания при I=9 кА; σ_c — временное сопротивление сварного соединения.

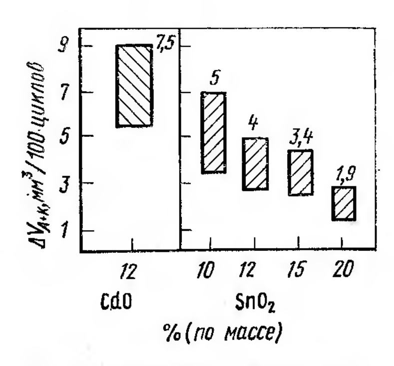


Рис. 6.9. Зависимость суммарного обгорания анода и катода при 100 отключениях от содержания оксида Cd и Sn в материале (I=1300 А)

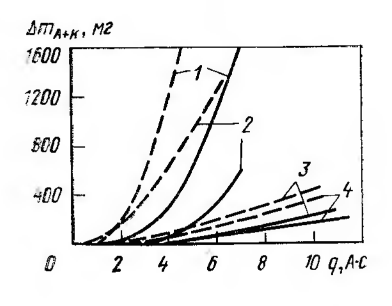


Рис. 6.10. Зависимость эрозии контактных материалов Δm_{A+K} (анод+катод) от количества электричества при индукции магнитного поля 0,01 Тл (штриховые линии) и 0,1 Тл (сплошные линии): *1* — Ag; *2* — Ag—10Ni; *3* — Ag—10Cd (прессованная смесь порошков); *4* — Ag—12CdO (то же)

дисперсность структуры и эксплуатационные характеристики контактного материала. В табл. 6.7 приведены характеристики сваривания материалов Ag—CdO.

Помимо стандартных материалов Ag—CdO и Ag—CuO, известны материалы с высокой стойкостью к обгоранию и свариванию и со стабильным контактным сопротивлением: Ag—10 % ZnO и Ag—5 % PbO. Очень высокой стойкостью к обгоранию обладает материал Ag—10 % SnO_2 (рис. 6.9). При использовании этого материала вместо Ag—12 % CdO гарантируемый срок службы при I=1000 А обеспечивается при уменьшении объема контакта на ~37,5 %.

Методами порошковой металлургии производят псевдосплавы серебра с W, Mo, Ni, C (графитом, см. табл. 6.7) [716].

Псевдосплавы Ag—Ni отличаются высокой пластичностью (при 10—20 % Ni), что позволяет плакировать ими медь и медные сплавы. По стойкости к обгоранию они значительно превосходят серебряные сплавы, но уступают материалам Ag—CdO различного состава и способа производства (рис. 6.10) [717].

На рис. 6.11 приведены данные по обгоранию различных контактных материалов при прохождении через нуль тока силой 1400 А и индукции магнитного поля 0,046 Т. За единицу принято обгорание материала Ag—12 % CdO, изготовленного прессованием смеси порошков. Псевдосплавы Ag—Ni применяют в качестве материала подвижного контакта в паре с неподвижным контактом из Ag—C в автоматических выключателях. Такое сочетание обеспечивает приемлемую эрозионную стойкость и стойкость к свариванию контактной пары.

Контактное сопротивление композиций Ag—W и Ag—WC снижается с увеличением силы тока вследствие разрушения поверхностных пленок. Стойкость к обгоранию композиций Ag—WC несколько выше, чем Ag—W, и часто подвижный контакт из Ag—WC используется в паре с неподвижным контактом из Ag—W при тяжелых режимах работы.

Наиболее высокая стойкость к свариванию у материалов Ag—C, Ag—W и Ag—CdO (табл. 6.9) [718].

Рис. 6.11. Относительное обгорание контактных материалов на стенде (*а*) и в серийном исполнении (*б*):

1 — Ag—12CdO (прессование смеси порошков с подслоем Ag, размер частиц 3—5 мкм, остаточная пористость <0,7 %); *2* — Ag—11,3CdO (спекание внутреннеокисленного гранулята Ag—Cd, структура смешанная — размер мелких фракций CdO<1,0 мкм, грубых фракций ~10 мкм); *3*, *4* — то же, с различным соотношением мелких и грубых фракций; *5* — Ag—10CdO (аналогично *2*, *4*); *6* — Ag—10CdO (аналогично *1*); 7 — Ag—10CdO (аналогично *1*, остаточная пористость <2,0 %); *8* — Ag—10Ni; *9* — Ag

Физические и контактные свойства прочих известных порошковых материалов на основе серебра приведены в табл. 6.10 [3].

Переходное сопротивление и величину обгорания определяли при I=2 А, U=24 В, надавливании F=2Н после 50·10³ включений.

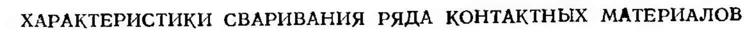
Композиция Ag—MoS_2 обладает высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения в паре с бериллиевой бронзой и может использоваться для изготовления скользящих контактов [719]:

Состав, % (объемн.)	Коэффициент трения	Износ по отношению к Ag	$\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м
Ag	0,24—0,34	1,0	1,6
Ag—3 MoS_2	0,17—0,2	9,2	1,6
Ag—5 MoS_2	0,1—0,2	6,4	1,76
Ag—7 MoS_2	0,05—0,1	0,4	1,8
Ag—8 MoS_2	0,04—0,04	0,3	1,86

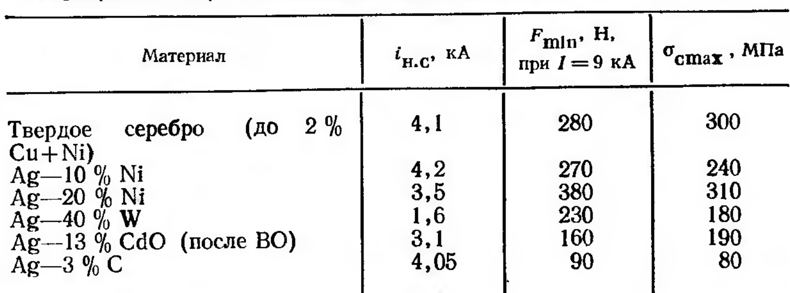
ТАБЛИЦА 6.8

СВОЙСТВА СТАНДАРТНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ ПСЕВДОСПЛАВОВ

Марка сплава	Состав, % (по массе)	$d\cdot10^3$, кг/м³	λ, Вт/(м·К)	HV, МПа	$\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м
КМК—А00	99,9Ag	10,2	—	500	1,9
КМК—А10м	Ag—15CdO	9,9	305	1050	2,8
КМК—А20м	Ag—10CuO	9,8	—	750	2,4
КМК—А30	Ag—30Ni	9,8	255	760	3,0
КМК—А30м	Ag—30Ni	9,9	210	1050	2,9
КМК—А31	Ag—40Ni	9,7	230	800	3,5
КМК—А31м	Ag—40Ni	9,8	240	1150	3,5
КМК—А41	Ag—3C	9,3	—	500	2,6
КМК—А40	Ag—5C	8,7	420	400	3,7
КМК—А32	Ag—29Ni—3C	8,9	355	650	4,5
КМК—А33Mg	Ag—29Ni—2C	9,5	—	950	3,5
СВ50Н2	Ag—50W—2Ni	13,7	275	—1600	4,1
СВ70Н3	Ag—70W—3Ni	15,4	230	2100	4,5


ТАБЛИЦА 6.9

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ РЯДА КОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Материал	$i_{н.с}$, кА	F_{min}, Н, при I = 9 кА	$\sigma_{c\,max}$, МПа
Твердое серебро (до 2 % Cu+Ni)	4,1	280	300
Ag—10 % Ni	4,2	270	240
Ag—20 % Ni	3,5	380	310
Ag—40 % W	1,6	230	180
Ag—13 % CdO (после ВО)	3,1	160	190
Ag—3 % C	4,05	90	80

Примечание. $i_{н.с}$ — начальный ток сваривания; F — сила сваривания; σ_c — временное сопротивление сварного соединения.

Дисперсноупрочненное золото является перспективным контактным материалом, так как обладает низким контактным сопротивлением, стойко к обгоранию и свариванию. Материал, содержащий до 1 % (объемн.) дисперсного оксида, обладает высокой прочностью и пластичностью, а электрические свойства его практически соответствуют свойствам чистого золота (табл. 6.11).

При упрочнении золота оксидами значительно возрастает стойкость к механическому износу (табл. 6.12).

Области применения псевдосплавов на основе серебра для контактов приведены ниже.

Ag—Ni: средненагруженные контакторы и магнитные пускатели, установочные и универсальные автоматические выключатели, реле цепей сигнализации и автоматики железных дорог, реле сварочных машин, контакторы автопогрузчиков, регуляторы напряжения, бытовые автоматические предохранители, светорегуляторы.

ТАБЛИЦА 6.10

СВОЙСТВА СЕРЕБРЯНЫХ ПСЕВДОСПЛАВОВ

Состав, % (по массе)	$\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м	HV, МПа	Переходное сопротивление, мОм		Изменение массы за цикл, 10^{-8} г	
			до испытания	после испытания	анод	катод
Ag	1,6	250	0,7	0,8	+49,0	—32,0
Ag—5Fe	1,84	600	0,7	0,9	+5,0	—12,0
Ag—15Fe	2,18	650	1,6	1,7	+25,0	—35,0
Ag—30Fe	2,85	680	2,2	3,2	+22,0	—18,0
Ag—5Re	2,02	363	0,8	1,8	—5,0	+1,0
Ag—15Re	2,38	497	1,8	2,0	—3,0	—
Ag—30Re	3,55	560	1,9	3,0	—13,0	+1,0
Ag—5Ta	2,19	499	1,2	2,4	—0,5	+1,0
Ag—15Ta	2,58	736	2,2	6,5	+37,0	—23,0
Ag—5Zr	2,28	750	1,4	4,0	+0,2	—

ТАБЛИЦА 6.11

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОГО ЗОЛОТА

Материал	Содержание оксида		$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м, при t, °C					Т.к.с.·10^{-3}, град$^{-1}$
	% (по массе)	% (объемн.)	20	100	265	675	965	
Au (порошок)	—	—	2,3	2,9	4,5	9,5	11,42	3,82
Au—ThO_2	0,2	0,3	2,35	3,0	4,8	11,3	14,84	3,83
Au—Al_2O_3	0,18	1,0	2,5	3,06	4,85	11,2	14,9	3,64
Au—Y_2O_3	0,26	1,0	2,4	3,0	4,65	10,6	14,0	3,85
Au—TiO_2	0,24	1,0	2,27	2,9	4,3	9,1	11,9	3,95
Au—CeO_2	0,38	1,0	2,3	2,98	4,8	9,4	11,8	3,92

Ag—C: установочные и универсальные автоматические выключатели, электроутюги с терморегуляторами, реле сигнализации железных дорог, переключатели диапазонов и выключатели радиоприемников, вспомогательные контакты воздушных выключателей.

Ag—Ni—C: установочные и универсальные автоматические выключатели (в паре с контактами из AgNi).

Ag—W: магнитные пускатели и контакторы с большой частотой включений, выключатели бытовых электроприборов, барабанные переключатели, кнопки управления, высоковольтные переключатели, центробежные регуляторы оборотов электродвигателей постоянного тока, контакты мощных регулирующих трансформаторов, устройства питания радиоприемников, вибраторы, стартеры, кассовые аппараты, тяжелонагруженные реле и выключатели авиационного оборудования.

Контактные материалы с волокнистой структурой

Композиционные материалы с волокнистой структурой являются наиболее современными в технологии изготовления контактных материалов. Значительное упрочнение достигается при армировании серебра волокнами вольфрама, молибдена, никеля, стали. Известны результаты по упрочнению серебра монокристаллическими нитями Al_2O_3 и Si_3N_4. Степень упрочнения при армировании зависит от параллельности во-

ТАБЛИЦА 6.12

ИЗНОС ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОГО ЗОЛОТА

Материал	Содержание оксида		Изменение массы, кг, после 1000 циклов
	% (по массе)	% (объемн.)	
Au	—	—	14
Au—Al_2O_3	0,18	1,0	6
Au—Y_2O_3	0,26	1,0	8
Au—ThO_2	0,2	0,38	8
Au—CeO_2	0,38	1,0	7
Au—TiO_2	0,24	1,0	8

ТАБЛИЦА 6.13

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ ПРИ РАЗМЫКАНИИ КОНТАКТОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Материалы	I, А	τ горения дуги, мс, при магнитной индукции, Тл		
		$1 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Ag/CdO(в)	1000	9,4	9,3	8,8
Ag/SnO_2(в)	1000	9,6	9,2	8,7
AgIn_2O_3 (в)	1000	9,2	8,7	8,0
Ag/SnO_2 (п)	1000	9,7	9,5	8,8
Ag/In_2O_3 (п)	1000	9,3	9,1	9,1
AgZnO (п)	1000	9,8	9,4	9,0
Ag/CdO (в)	1400	9,9	9,9	9,2
Ag/SnO_2 (в)	1400	10,0	10,0	9,6
Ag/MnO_2 (в)	1400	9,7	9,5	9,4
Ag/CuO (в)	1400	9,4	8,9	7,7
Ag/In_2O_3 (в)	1400	10,0	9,9	9,3
Ag/ZnO (в)	1400	9,9	9,8	9,6
Ag/CdO (п)	1400	10,0	10,0	9,7
Ag/SnO_2 (п)	1400	10,0	10,0	10,0
AgMnO_2 (п)	1400	10,0	9,9	9,7
Ag/CuO (п)	1400	10,0	10,0	9,9
Ag/In_2O_3 (п)	1400	10,0	9,9	9,4
Ag/ZnO (п)	1400	9,9	9,8	9,7

Примечание. в — волокнистый, п — порошковый материал.

локон в матрице, расстояния между волокнами, их непрерывности и объемного содержания. Композиционные материалы обладают сильной анизотропией свойств и при ориентации волокон перпендикулярно контактной поверхности можно достичь уменьшения обгорания и сваривания контактных материалов. У серебра, армированного непрерывными волокнами никеля, более чем на 50 % снижается обгорание по сравнению с обычным порошковым материалом. При этом волокнистый материал обладает гораздо большей пластичностью и выдерживает большую степень деформации при высадке заклепок, чем спеченный материал. Существенное улучшение контактных свойств достигается при использовании монокристаллических нитей графита вместо его порошка при производстве материалов на базе Ag—C.

Перспективно применение армированных материалов для контактных пружин. Армированные серебряные материалы обладают наилучшими сочетаниями пружинных свойств и электропроводности среди используемых в настоящее время материалов для контактных пружин.

Материалы, содержащие дисперсные оксиды, после экструзии или волочения также приобретают волокнистую структуру с расположением волокон вдоль продольной оси полуфабриката. Контакты из таких материалов с расположением волокон перпендикулярно поверхности контактирования в зависимости от вида оксида в ряде случаев имеют более высокую стойкость к свариванию и обгоранию, чем порошковые материалы; при этом уменьшается время воздействия электрической дуги на поверхность контактирования (табл. 6.13) [721].

ТАБЛИЦА 6.14

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Ag—Cu

Сплав	$I_{c.min}$, кА	$F_{c.max}$, Н	$\sigma_{c.max}$, МПа	$I_{пл.min}$, А	$U_{пл}$, В
1	4,13	560	480	5,0	0,48
2	4,15	580	480	4,8	0,42
3	4,0	660	540	4,4	0,36
4	3,8	780	470	4,3	0,47

Примечание. *1* — скорость кристализации 12 мм/ч, расстояние между волокнами 1,89 мкм; *2* — 18 мм/ч; 1,62 мкм; *3* — 24 мм/ч, 1,38 мкм; *4* — литой сплав Ag—28 % Cu. I_C — ток сваривания; F_C — сила сваривания; σ_C — прочность сваривания; $I_{пл}$ — ток плавления; $U_{пл}$ — напряжение плавления.

Направленной кристаллизацией получен сплав Ag—28 % Cu с волокнистой структурой, обладающей высокой стойкостью к свариванию (табл. 6.14) [722].

Преимущество сплавов с волокнистой структурой, особенно сплава *1* с максимальным расстоянием между волокнами, в полной мере проявляется при дребезге контактов (табл. 6.15).

Применение контактных материалов на основе серебра

Выбор контактного материала производится с учетом требований, предъявляемых к электротехническим аппаратам. Ниже приводятся материалы, рекомендуемые для различных нагрузок: номинального тока и напряжения $I_н$, $U_н$; тока замыкания и размыкания $I_з$, $I_р$, числа циклов коммутации N.

Осветительная аппаратура: $I_н=6\div16$ А, $U_н=250$ В, $N=50000$. Материалы: при $I_н=6$ А—Ag, Ag—0,1 % Ni; Ag(3—10) % Cu; при $I_н\geqslant 6$А—Ag, Ag—0,1 % Ni, Ag—(3—10) % Cu, Ag—10 % CdO.

Выключатели бытовых приборов: $I_н=1{,}2...63$А, $U_н=50$, 380/220 В, $N=16^4—10^5$.

Материалы: Ag—0,1 % Ni, Ag—(10—30) % Ni, Ag—10 % CdO.

Защитные автоматы: $I_н=6$, 10...63 А, $U_н$ 380/220 В.

Материалы: Ag—3 % C в паре с серебряной бронзой или Ag—

ТАБЛИЦА 6.15

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРИВАНИЯ ПРИ ДРЕБЕЗГЕ КОНТАКТОВ

Сплав	$F_{c.max}$, Н, при энергии дуги, Вт·с			S_C, мм², при энергии дуги, Вт·с			σ_C, МПа
	0,1	1,0	10	0,1	1,0	10	
1	0	40	480	0,38	1,1	6,2	69
2	13	120	320	0,28	1,0	6,0	100
3	50	160	280	0,40	1,3	5,7	180
4	50	160	270	0,21	0,9	6,2	200

Примечание. Сплавы те же, что в табл. 6.14. F_C — сила сваривания; S_C — площадь сваривания; σ_C — прочность сваривания.

40 % Ni, а также Ag (10—15) % CdO. Основной критерий выбора — стойкость к свариванию.

Автоматические выключатели: $I_н=25\div100$ А, $U_н=380/220$ В, $I_з=I_р=200$, 300, 400 А.

Здесь сваривание возможно при подаче тока на замкнутые контакты, поэтому используют материалы с высокой электропроводностью: Ag(10—30) % Ni, Ag—10 % CdO, Ag—(3—5) % C в паре с серебряной бронзой или Ag—30 % Ni, Ag—8 % ZnO.

Кулачковые, программные выключатели, сигнализаторы (вспомогательные контакты): $I_н\leqslant10$ А, $U_н=220$ В, $N=10^4—10^6$. При $I_н<1$ А, когда необходимо низкое и стабильное переходное сопротивление, используют Ag или Ag—0,1 % Ni, при $I_н>1$ А и $I_з\leqslant110$ А используют Ag(10—20) % Ni, реже Ag(3—10) % Cu. При повышенной вибрации рекомендуется Ag—10 % CdO.

Выключатели электродвигателей. $I_н=6$,· 10...1000 А, $N=10^3—10^7$, $U_н=60/60$; 110/125; 220/220; 440/380; 600/500; 1200/1000 (в числителе — постоянный ток, в знаменателе — переменный):

$I_н$, А	$I_з$, А	Материалы
10	10	Ag, Ag—0,1 % Ni
1	10	Ag—(3—10) % Cu
50	10—56	Ag—10 % Ni
6	16—50	Ag—0,10 Ni, Ag (3—10) % Cu
10—100	25—100	Ag—10 % Ni
2—20	25—100	Ag—10 % CdO
100	160	Ag—10 % CdO
25	100	Ag—(12—15) % CdO

Что касается материалов Ag—CdO, то при магнитной индукции до $2\cdot10^{-3}$ Тл применяют сплавы после ВО, свыше $3\cdot10^{-3}$ — порошковые материалы; в диапазоне $2—3\cdot10^{-3}$ Тл и низких скоростях используют ВО материалы, при высоких скоростях — порошковые.

Силовые выключатели. $I_н=25\div1000$ А, $N=3\cdot10^4$, $U_н=60/60$; 125/110; 250/250; 380/440; 506/600; 750/800; 1000/1200 (в числителе — переменный ток, в знаменателе — постоянный):

$I_н$, А	$I_р$, А	Материалы
≤63	≤1000	Ag (10—15) % CdO, Ag—8 % ZnO
100—200	≤10000	Ag—8 % Zn, Ag (50—70) % W, Ag—40 % Ni в паре с Ag—(≤5) % C
250—400*	≤20000	Ag—(50—70) % W, Ag—(40—70) % WC, Ag—(50—70) % Mo и Ag (30—40) % Ni в паре с Ag (≤5) % C
>630*	>25000	Ag—(50—70) % W, Ag (40—70) % WC, Ag—(50—70) % Mo
>250	>15000	Ag; Ag—10 % Ag—10 % CdO [(главные контакты Ag—(70—90) % W, серебряная бронза (предварительные и дугогасящие контакты)]

* Без предварительных и дугогасящих контактов.

Для $I_з$ до 3000 предпочтительны материалы Ag—CdO, для $I_р=2000\div5000$ А—Ag—ZnO. Для $I_з$ до 20000 А применяют пару Ag+C—Ag+Ni, свыше 25000 А преобладают псевдосплавы Ag—W и Ag—WC.

6.2. Материалы для потенциометров

Потенциометр — прибор, предназначенный для плавного или скачкообразного изменения электрического напряжения, т. е. регулируемый делитель напряжения, построенный из активных сопротивлений (проволочных, пленочных, жидкостных и др.).

Основные требования, предъявляемые к материалам обмотки потенциометров [9]

К сплаву, из которого готовится тонкая резистивная проволока обмотки, предъявляются следующие требования: стабильное удельное электросопротивление; малый (близкий к нулю или с минусовым знаком) т. к. с.; малая т. э. д. с. относительно меди; высокая антикоррозионная стойкость; высокая механическая прочность и пластичность; возможность получения тонких проволок микронных размеров; хорошая паяемость.

В приборостроении для обмотки потенциометров в основном применяют проволоку диаметром 0,02—0,12 мм.

Низкоомные материалы для обмотки потенциометров

К низкоомным потенциометрическим сплавам условно относят сплавы с удельным сопротивлением 0,02—0,2 мкОм·м на основе серебра и золота.

Высокоомные материалы для обмотки потенциометров

Высокоомными условно считают сплавы с удельным сопротивлением выше 1,0 мкОм·м.

Высокоомные резистивные отечественные и зарубежные сплавы, имеющие удельное сопротивление $\rho=1{,}3\div1{,}8$ мкОм·м, являются в основном модифицированными Ni—Cr сплавами.

Сплавы благородных металлов, легированные другими компонентами, обладают удельным сопротивлением 1,2—2,3 мкОм·м, минимальным т. к. с. и высокой коррозионной стойкостью. Наиболее распространен в последнее время сплав ПдВ—20. Его высокая коррозионная стойкость сочетается со стабильными электрическими характеристиками, высокой технологичностью и износостойкостью. Сплав разработан Институтом металлургии им. Байкова совместно с работниками промышленности и обладает следующими свойствами: $\rho=1{,}07\div1{,}18$ мкОм·м; т. к. л. р. — $\alpha_{270-370\,К}=4{,}8\div6{,}9\cdot10^{-5}$ град$^{-1}$; $\sigma_в=640\div840$ МПа; $\delta=26\div30$ %; переходное сопротивление в паре с Ag 0,006 Ом [9]. При работе в агрессивных средах (морская вода, повышенная влажность, пары аммиака, сернистого газа и т. д.) сплав сохраняет свои электрические характеристики, что обеспечивает бесперебойную работу приборов в этих условиях. Имеются данные, что реохорд с намоткой из сплава ПдВ—20, в агрессивной среде, содержащей 0,05—0,13 мг сероуглерода, работает почти год без зачистки и нарушения контакта. Высокая износостойкость сплава обеспечивает рабочий ресурс прибора 10 млн. циклов, в то время как ресурс приборов со сплавами других марок колебался от 60 тыс. до 3 млн. циклов. С применением этого сплава в прецизионных потенциометрах срок их службы увеличился примерно в 100 раз.

Освоение промышленного выпуска этого сплава полностью обеспечивает потребности народного хозяйства в коррозионностойких потенциометрических материалах.

Хорошей основой для создания высокоомных потенциометрических сплавов являются сплавы системы Fe—Pd, легированные золотом. Кинетике упорядочения и достижению высокого ρ (2,0 мкОм·м) и низкого т. к. с. (10^{-4}—10^{-6}) посвящено много новых работ.

Материалы для контактов

Материал токосъемного элемента движка, как и материал резистивно-

ТАБЛИЦА 6.16

СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРОВ [9]

Марка сплава	ρ, мкОм·м	$\sigma_в$, МПа	δ, % (после отжига)	т.к.с.×10^3 (после отжига)
Зл91	—/0,188	(960—1100)/540	20—30	—
ЗлХ—0,5	—/(0,23—0,26)	(920—1100)/(560—500)	20—28	—
ЗлХ2,8	—/(0,51—0,53)	(920—1300)/(570—500)	20—28	—
ЗлМ800	—/(0,041—0,137)	(800—1040)/550	22	—
ПлИ—10	—/0,24	(550—750)/(300—400)	5	1,3
ПлИ—20	—/0,32	(950—1150)/(600—750)	—	0,9
ПлИ—25	—/0,33	(1000—1250)/(700—850)	—	0,8
ПлМ—2,5	—/0,30	(600—900)/(400—550)	—	1,0
ПлМ—8,5	—/0,56	(900—1300)/(500—650)	—	0,4
ПлН—4,5	—/0,22	(900—1300)/(500—650)	—	2,1
ПдСр—40	—/0,42	(750—1000)/(350—450)	35	0,03
ПдСрМ	—/0,42	(800—1100)/(500—600)	—	—
ПдВИД—78	0,94/1,10	1266/970	23	0,058
ПдВТ—1	1,00/1,15	1690/980	26	0,062
ПдВН—2	1,07/1,22	1720/970	24	0,073
ПдВТ—2	1,09/1,22	1840/1070	23	0,065

Примечание. В числителе приведены значения для сплава после деформации, а в знаменателе после отжига.

го элемента, должен быть устойчив против электрической эрозии и коррозии, легко обрабатываться, обладать свойствами, препятствующими свариванию контактов, иметь высокую тепло- и электропроводность, высокую износостойкость (табл. 6.16).

Всеми этими свойствами обладают двойные, тройные и многокомпонентные сплавы золота. Сплавы 800, 750, 625, 583 пробы, а также многокомпонентные сплавы, подвергнутые дисперсионному твердению или упорядочению, а в некоторых случаях и сочетанию фазовых превращений, успешно выполняют функции подвижного контакта в потенциометрах. Твердость и прочностные свойства, обусловленные большой суммарной деформацией (без снятия напряжений), неустойчивы при переменных и особенно при повышенных температурах за счет диффузионных и релаксационных процессов. Кроме того, наличие большого количества дефектов, возникших при пластической деформации, увели-

ТАБЛИЦА 6.17

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНЫХ ПАР [377, с. 216—218]

Материал		P, Н	$v_к$, об/мин	$L_щ \cdot 10^{-3}$, м	$G \cdot 10^{-9}$, г	Характер износа
кольца (диаметр 1 см)	щетки					
СрИд10	СрИд3	0,25	10	36	—	Схватывание
СрНМ2—20	Ср999 *	0,22	10	45	—	Окислительный
СрНМ2—20	СрМ30	0,15	10	27	—	Схватывание
АПдС70	ПдВ20	0,25	60	170	8	»
АПдНС70	АСДсМ98—2 *	0,25	10	56	2	Окислительный
АСПд317	АСДсМ95—5	0,25	10	56	1	»
ПдВ20	ЗлМ800	0,25	10—60	170	1	»
ПдВ20	ПдВР10	0,3	10	12	—	Схватывание
ПдЗлРу1—8	ЗлМИд4	0,29	10	36	7	Смешанный
ПдСрБ0,08	ЗлСрМ583	0,25	10	113	2	Окислительный
ПдВИд86	ЗлМ800	0,25	10	56	5	»
ПлИ25	СрМБ02*	0,26	10	36	2,6	»
ПлН4,5	АПдНС70	0,25	10—60	190	1,5	»
ПлН4,5	ПдИ18	0,25	60	36	25	Схватывание
ЗлХ0,5	ЗлМ800	0,25	10	170	0,7	Окислительный
ЗлХ0,5	ЗлМ800	0,25	60	120	1	»
ЗлХ0,5	ЗлПл2	0,25	10	56	2,5	»
ЗлХ0,5	ЗлИд5	0,29	10	56	1	»
ЗлХ0,5	ЗлГл2	0,29	10	56	2,5	»
ЗлХ0,5	ЗлМСрПлПдЦ1	0,06	10	113	0,18	»
ЗлПл2	ЗлМСрПлПдЦ1	0,06	10	113	0,75	»
ЗлПл2	ПлСрЗлПдМЦ1	0,06	10	113	0,5	»
ЗлСр10	ЗлПл2 *	0,25	10	56	6	»
ЗлСр10	ЗлМ800	0,25	10	56	25	»
ЗлСр10	ЗлМСрПлПдЦ1	0,1	10	113	0,6	»

Примечание. P — усредненное усилие нажатия щетки на кольцо; $v_к$ — скорость вращения кольца; $L_щ$ — рабочая длина щетки; G — удельный износ пары за один оборот кольца.

* Для этих пар наблюдалось нарушение контактирования.

чивает каталитическую и химическую активность контактных материалов. Поэтому для таких материалов обычно проводят технологическую операцию — снятие напряжений.

Сплавы Au—Cu. Вышесказанное наглядно показано на сплаве AuCu25. Высокие прочностные свойства, стабильные в широком интервале температур, получены термообработкой в строго определенном температурном и временном режиме.

Микротвердость H_μ=2940 МПа; $\sigma_в$=1176 МПа; $\sigma_т$=335 МПа; δ=20 %; ρ=0,057 мкОм·м (в деформированном состоянии 0,15).

Сплавы Au—Ag—Cu. Значительные результаты получены на классическом тройном сплаве золота марки ЗлСрМ—583—80. Механические свойства его повышены в три раза за счет старения и упорядочения матрицы.

Свойственный этому сплаву прерывистый распад не позволял упрочнять сплав ни при каких режимах обработки. При температурах ниже 280 °С в сплаве происходит не только распад пересыщенного твердого

ТАБЛИЦА 6.18

КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ (10^{-3} Ом) ПАР В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ [377, с. 212—214]

Материал		Перед испытаниями	Повышенная влажность	Морской туман	Сернистые соединения
кольца	щетки				
СрНМ2—20	Ср999	10	20	20—10^6	10^6
ПлН4,5	АПдНС70	6	10	20	10—200
ПлН4,5	ПдИ18	7	10	10	10—500
СрНМ2—20	ПдИ18	9	15	50—10^6	10^3—10^6
ПлН4,5	Ср999	5	15	25	50—10^6
СрНМ2—20	АПдНС70	9	20	20—10^6	10^6
ЗлХ0,5	ЗлМ800	4	6	6	10

раствора, но и процесс атомного упорядочения. При упорядочении возникает огромное количество дефектов в виде антифазных границ. Обогащение антифазных границ атомами примеси приводит к образованию большого числа зародышей новой фазы, распределенных в объеме зерна. В результате прерывистый распад в сплаве полностью подавляется. Дисперсность выделяющейся фазы столь велика, что заметить распад можно только с помощью электронного микроскопа.

Мелкозернистая структура непрерывного распада очень устойчива к коагуляции при температурах ниже 280 °С, т. е. во всем интервале температур, где сохраняется упорядоченное состояние матрицы. Это объясняется закреплением частиц выделившейся фазы сеткой антифазных частиц [377, с. 159, 160].

Выбор контактной пары

В зоне скольжения контакта происходят сложные явления, поэтому выбор контактной пары всегда представляет значительную трудность и, как правило, осуществляется в результате многочисленных экспериментов. Минимальную т. э. д. с. между обмоткой и подвижным контактом (большую т. э. д. с. считают признаком склонности контактной пары к схватыванию) достигают изготовлением того и другого элемента контактной пары из однородного материала (табл. 6.17, 6.18).

Хорошо зарекомендовали себя сплавы на основе золота Зл—91, ЗлХ—2,8, ЗлХ—0,5 для обмотки потенциометров, работающих с малыми контактными давлениями с проволочной щеткой (мухолапкой). Сплавы используют в паре со щеткой из Au—Cu сплава ЗлМ—800.

В потенциометрах, работающих при контактном усилии от 0,1 до 0,7 Н, что свойственно узлам, подверженным вибрациям, хорошо зарекомендовала себя потенциометрическая пара с обмоткой из палладиевого сплава марки ПдВ—20 и контактом из ЗлМ—800. Эта пара работает без смазки 10000 циклов, обеспечивая высокую износостойкость в условиях абразивного износа в различных агрессивных газах [377, с. 198—200].

6.3. Термопары и термометры сопротивления

Области использования и основные требования к материалам

Высокая коррозионная стойкость, определяющая стабильность физико-химических свойств платины и металлов платиновой группы, обусловила широкое применение их в качестве материалов термоэлектродов термопар для наиболее точного измерения температур, а также процессов и явлений, протекающих в окислительной атмосфере.

К термоэлектродным материалам предъявляется ряд специфических требований [723].

1. Температура плавления термоэлектродов должна быть значительно выше измеряемой температуры, что позволит термопаре сохранить стабильность термоэлектрических свойств.

2. Материалы для термоэлектродов должны обладать высокой технологичностью, обеспечивающей возможность получения тонких проволок для изготовления термопар.

3. Термопара должна обладать достаточно высокой т. э. д. с. для достижения высокой точности измерения современными приборами. Т. э. д. с. термопары должна аддитивно возрастать с температурой без скачков, перегибов, максимумов и минимумов. Сложный характер кривой т. э. д. с. — температура затрудняет градуировку термопар и указывает на возможность существования превращений в сплавах. Последнее влечет за собой невоспроизводимость результатов измерений.

4. Термопара должна обладать стабильностью химических и физических свойств в определенном интервале температур и длительного промежутка времени.

5. Термоэлектродная проволока должна быть физически и химически однородной — это одно из главнейших условий, обеспечивающих точность измерения. При этом следует уделять большое внимание чистоте исходных компонентов для изготовления термоэлектродов, а также их высокому качеству. Если в настоящее время платиновые термоэлектроды из сплавов Pt—Rh обладают достаточной чистотой, технологичностью, высокой стабильностью и воспроизводимостью свойств, то термоэлектроды из Ir и Rh отличаются нестабильностью термоэлектрических свойств и значительной хрупкостью. Причина в первую очередь заключается в значительно меньшей степени чистоты этих металлов. Последнее не позволяет получать высококачественных проволок для термоэлектродов без дополнительной термообработки, а значит без загрязнения кислородом.

Хотя абсолютный предел измерения определяется температурой плавления термоэлектродов, предел устойчивой работы термопары лежит значительно ниже. Это связано с окисляемостью компонентов термоэлектродов, летучестью и диффузией металлов в горячем спае, химическими реакциями между материалом термоэлектродов, окружающей средой и изолирующей керамикой.

Основные сплавы и их характеристики

Первая Pt/Pt—Rh термопара была предложена Ле Шателье в 1887 г. Впоследствии различные композиции платиновых сплавов и сплавов других металлов платиновой группы рассматривались как возможные термоэлектродные материалы стабильных высокотемпературных термопар [724]. Наиболее широко используют Pt—Rh термопары, простые по технологии изготовления термоэлектродов и стабильные по своим термоэлектрическим свойствам. Сочетания композиций этих сплавов способны устойчиво работать длительное время до температур 1800 °С (табл. 6.19).

Рис. 6.12. Т. э. д. с. термоэлектродных сплавов Pt—Rh; цифры на кривых указывают Rh, % (по массе)

Необходимость измерения более высоких температур (2000—2500 °С) в окислительной среде в настоящее время является актуальной. Все известные высокотемпературные термопары на основе W, Ti и Mo не могут работать в воздушной среде. В 1909 г. для работы до 2000 °С Гофманом предложена серия термопар из сплавов Ir. Иридий и его сплавы до сих пор остаются наиболее перспективными для разработки высокотемпературных термопар для воздушной и нейтральной среды [725—728].

Возможность применения платиновых сплавов в качестве компонентов термопар определяется ходом изменения т. э. д. с. с ростом температуры. Наибольшую точность при этом дают термопары, развивающие наиболее высокую т. э. д. с. Градуировочные кривые различных платинородиевых термопар [79] приведены на рис. 6.12. Среди этих термопар самую высокую т. э. д. с. в зависимости от температуры развивает термопара Ле Шателье (Pt/Pt10Rh). По мере увеличения содержания Rh в термоэлектродах снижаются величины т. э. д. с. Однако низкая величина т. э. д. с. от 0 до 200 °С в термопарах Pt30Rh/Pt6Rh и Rh/Pt20Rh позволяет применять эти термопары без термостатирования холодного спая. Применение термопары Pt40Rh/Pt20Rh затруднено из-за очень малой величины т. э. д. с. и для измерения с ее помощью температур с достаточной точностью требуются специальные усиливающие приборы.

Восстановительная среда (углерод и водород) оказывает вредное влияние на платину и ее сплавы. Они растворяются в платине, изменяют величину т. э. д. с. и охрупчивают термоэлектроды.

При работе в вакууме платина и ее сплавы выступают активными катализаторами, способствующими восстановлению керамики до металлов, которые в свою очередь хорошо растворяются в платине и платиновых сплавах. Исследования взаимодействия керамики из оксида магния, циркония, алюминия и тория в вакууме или в среде с недостаточным притоком кислорода показали, что восстановленные металлы при длительной работе в интервале температур 1200—1600 °С растворяются в платине в значительном количестве. Наиболее стойкой к воздействию

ТАБЛИЦА 6.19

СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ТЕРМОПАР ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Свойство	Термопара					
	платинель	Pt15Ir/Pd	Pt10Rh/Pt	Pt20Rh/Pt5Rh и Pt30Rh/Pt6Rh	Pt40Rh/Pt20Rh	Ir60Rh/Ir
Рекомендуемый интервал температур, °С	0—1300	0—1450	0—1600	500—1700	1000—1850	1800—2200
Температурный коэффициент т. э. д. с., мкВ/°С	30 при 0 °С; 40—45 при 150—1000 °С; 32 при 1300 °С	18 при 0 °С; 40 при 1000 °С; 47 при 1300 °С	5 при 0 °С; 10—12 при 500—1700 °С	0 при 0 °С; 9 при 1000 °С; 10 (20/5) и 11,5 (30/6) при 1700 °С	3 при 1000 °С; 4,5 при 1800 °С	7,5 при 1400 °С; 10,9 при 2000 °С
Стабильность и воспроизводимость	Хорошая	Хорошая	Отличная ниже 1400 °С; хорошая при 1400—1600 °С; плохая при 1600—1700 °С (менее стабильна в нейтральной атмосфере)	Отличная ниже 1500 °С; хорошая выше 1500 °С (возможно, менее стабильна в нейтральной атмосфере)	Отличная ниже 1500 °С; хорошая выше 1500 °С (возможно, менее стабильна в нейтральной атмосфере)	Или удовлетворительная, или плохая
Погрешность, °С	0.1 при температурах ниже 300 °С; 1 °С в диапазоне 300—1100 °С, 2 °С выше 1100 °С	По-видимому, аналогична платинели	0,3 при температурах ниже 1100 °С; 1 в диапазоне 1100—1500 °С; 5 в диапазоне 1500—1700 °С	1 при температурах ниже 1100 °С; 2 в диапазоне 1100—1500 °С; 3 в диапазоне 1500—1700 °С	2 в диапазоне 1000—1500 °С; 4 в диапазоне 1500—1850 °С	20
Атмосфера	Окислительная, нейтральная или вакуум	Окислительная	Окислительная, нейтральная или вакуум			Нейтральная
Достоинства	1. Значительно стабильнее Х/А * термопары при температурах выше 1000 °С	1. Выше 1000 °С коэффициент т. э. д. с. больше, чем у платинели	1. Наиболее точная при температурах выше 300 °С	1. Более широкий диапазон температур, чем у термопары Pt 10Rh/Pt	1. Более широкий диапазон температур, чем у Pt20Rh/Pt5Rh	1. Термопара, которая может работать в окислительной атмосфере выше 1850 °
	2. Максимальная температура выше, чем у Х/А термопары	2. Максимальная температура выше, чем у платинели	2. Широкий диапазон применимости	2. Хорошая стабильность при длительном применении при высоких температурах	2. Хорошая стабильность при высокой температуре	
	3. Т. э. д. с. приблизительно та же, что и у Х/А термопары		3. Стабильность	3. Низкий коэффициент т. э. д. с. при комнатной температуре; поправка на температуру свободного конца мала	3. Поправка на температуру свободного конца мала	
	4. При соответствующей защите стабильна в восстановительной атмосфере до 1000 °С					

Продолжение табл. 6.19

Свойство	Термопара					
	платинель	Pt15Ir/Pd	Pt10Rh/Pt	Pt20Rh/Pt5Rh и Pt30Rh/Pt6Rh	Pt40Rh/Pt20Rh	Ir60Rh/Ir
Недостатки	1. Легко загрязняется парами металлов 2. Стоимость выше по сравнению с Х/А термопарой	1. Низкая механическая прочность 2. Pd адсорбирует водород. 3. Коэффициент т. э. д. с. меньше, чем у платинели при температурах ниже 1000 °С	1. Легко загрязняется парами металлов 2. Особенно чувствительна к загрязнеиию Fe 3. Быстро корродирует при загрязнении S или Р 4. Низкий коэффициент т. э. д. с. при температурах ниже 400 °С	1. Те же, что и у термопары Pt10Rh/Pt	1—3. Те же, что и у термопары Pt10Rh/Rt. 4. Низкий коэффициеит т. э. д. с.	1. Малый срок службы вследствие летучести оксида Ir 2. Хрупкость 3. В вакууме нли нейтральной атмосфере чувствительна к загрязнению Fe 4. Неоднородна 5. Низкий коэффициент т. э. д. с.

* Х/А — хромельалюмелевая термопара.

каталитнческой активности платины является керамика из оксида магния.

Отличия в стабильности работы термопары в вакууме и аргоне не наблюдалось. Т. э. д. с. заметно изменяется в вакууме $665 \cdot 10^{-5}$ Па при температурах выше 1200 °С и продолжительности работы 120 ч. Указано влияние примесей, в частности Fe, находящихся в керамике, на градуировочные параметры термопары. Так, в результате работы при 1600 °С в защитной керамике из оксида Al с содержанием 0,07 % Fe отклонения градуировки термопары при 860 °С составляют 2000 мкВ. В то время как при содержании в керамике 0,03 % Fe эти отклонения составляют лишь 400 мкВ в самых жестких условиях эксплуатации. Отклонения градуировки термопары в вакууме или другой атмосфере из-за испарения платины или родия не отмечалось.

Термопары из иридиевых сплавов. Иридиевые термопары были предложены для измерения температур до 2000 °С [29]. Эти термопары обладают невысокой, плавно изменяющейся т. э. д. с. Термопара Ir/Ir60Rh имеет практически линейную градуировочную характеристику при высоких температурах, термопара Ir50Rh/Ir10Ru обладает высокой чувствительностью. Помимо разработки высокотемпературных термоэлектродных материалов на основе только благородных металлов, были предприняты попытки использовать сплавы платиновых металлов с неблагородными.

В качестве термопар, работающих при температуре выше 2000 °С, исследовали сплавы Ir—Re во всем интервале концентраций в паре с W и Ir.

Характер изменения т. э. д. с. и рентгеноструктурные исследования позволили рекомендовать в качестве термопар сплавы Ir/Ir60Re и Ir/Ir70Re, пригодные для работы до 2450 °С в защитной атмосфере. Попытки создать подобные термопары для работы на воздухе оказались безуспешными.

Для работы в защитной атмосфере (вакуум или гелий) рекомендована комбинированная термопара W/Ir как наиболее устойчивая и обладающая высокой т. э. д. с. Этой термопарой пользуются до сих пор для точного измерения температур до 2300 °С в вакууме.

Близки к стандартным характеристикам термопары хромель—алюмель термопары типа платинель.

Положительный электрод этих термопар состоит из сплавов Au—35 % Pd, отрицательный — из тройного сплава Au—Pd—Pt, состав которого колеблется Pd—(13—14) % Au—(14—31) % Pt. Увеличение содержания Pt в сплаве улучшает механические свойства (виброустойчивость) при высоких температурах.

Платинели обладают высокой стабильностью т. э. д. с. при температурах до 1300 °С. Изменение т. э. д. с. в результате выдержки при температуре 1300 °С в течение 1000—2500 ч на воздухе не превышает 1 %. Примерно такое же изменение т. э. д. с. наблюдается во время длительного отжига при температурах 400—600 °С. Высокая стабильность т. э. д. с. платинелей наблюдается также при эксплуатации их в смеси влажного водяного пара с углекислым газом и в водороде. Максимальное изменение градуировки после 1000 ч нагрева в токе водорода при температурах до 1000 °С равно ±0,75 %. При более высоких температурах срок службы уменьшается и при 1300 ° составляет 200—400 ч.

Температурная зависимость т. э. д. с. термопар из благородных металлов приведена в табл. 6.20.

Термометры сопротивления

Материалы, используемые для изготовления чувствительных элементов термометров сопротивления, должны отвечать следующим требованиям: иметь наибольший температурный коэффициент сопротивления

ТАБЛИЦА 6.20

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ Т. Э. Д. С. ТЕРМОПАР ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Температура, °C	Т. э. д. с., мВ, термопар					
	Pt10Rh/Au30Pd10Pt	Pt10Rh/Au40Pd	Ir50Rh/Ir10Ru	Ir/Rh40Ir	Pt30Rh/Pt6Rh	Rh/Pt20Rh
100	2,97	4,37	0,67	0,37	0,03	0,07
200	6,4	8,92	1,45	0,80	0,16	0,15
300	10,6	13,31	2,33	1,20	0,41	0,27
400	15,12	18,64	3,27	1,82	0,75	0,41
500	19,6	24,21	4,27	2,38	1,21	0,58
600	25,00	29,82	5,29	2,94	1,76	0,81
700	30,38	35,55	6,30	3,49	2,43	1,09
800	35,7	41,32	7,29	4,05	3,20	1,44
900	41,0	46,93	8,26	4,61	4,08	1,83
1000	46,42	52,57	9,20	5,308	4,98	2,28
1100	51,8	—	10,11	5,72	5,95	2,82
1200	57,1	—	10,99	6,388	7,01	3,39
1300	62,42	—	11,84	6,84	8,11	3,99
1400	—	—	12,66	7,461	9,21	4,62
1500	—	—	13,45	7,95	10,33	5,30
1600	—	—	14,22	8,583	11,49	6,00
1700	—	—	14,99	9,06	12,67	6,74
1800	—	—	15,79	9,745	13,85	7,51
1900	—	—	16,54	10,18	—	—
2000	—	—	17,34	10,995	—	—
2100	—	—	—	11,654	—	—

(т. к. с.); монотонный характер изменения сопротивления в зависимости от температуры; сохранять постоянство химических и термоэлектрических характеристик, иметь возможно более высокую воспроизводимость электрических свойств. Для изготовления термометров сопротивления наиболее часто используют платину. Платиновые термометры сопротивления используют для измерения температур до 1100 °C в промышленных и лабораторных условиях и для воспроизведения Международной практической температурной шкалы в диапазоне 70—900 К.

Созданы конструкции платиновых термометров сопротивления для измерения высоких и низких температур, позволяющие с большой достоверностью и высокой воспроизводимостью (до ±0,05 °C) измерять температуры (от —263 до 1300 °C). Эти термопреобразователи имеют индивидуальную градуировку [29].

В отечественном приборостроении для термометров применяют упрочненную, так называемую волокнистую платину, обладающую повышенной стабильностью характеристик. В отожженном состоянии ее прочность в 1,8 раза выше прочности обычной платины, при этом почти не изменяется величина температурного коэффициента электросопротивления [29, с. 9].

Градуировочные характеристики платиновых термометров сопротивления стандартизованы [729].

ТАБЛИЦА 6.21

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Материал	Пределы измерения T, К	$\rho\cdot10^8$, Ом·м, при T, К	Т. к. с., град$^{-1}$, при T, К	Воспроизводимость при повторных нагревах
Pt	19—923	9,6 (273)	$3{,}9\cdot10^{-3}$ (273)	—
		0,003 (536)	$0{,}25\cdot10^{-3}$ (533)	0,0007 К
Cu	13—453	1,55 (273)	$4{,}2\cdot10^{-3}$ (273)	—
		0,0002 (15)	$6{,}0\cdot10^{-5}$ (533)	—
In	3,5—300	8,4 (273)	$4{,}1\cdot10^{-3}$ (273)	—
		0,0025 (5)	$7{,}0\cdot10^{-4}$ 13	0,0015 К
Ge	1,8—10	89,0 (273)	—1,0 (4,2)	—
			—2,8 (2)	0,001 К
Графит	0,1—80	2500—6300	—0,1 (10)	—
			—1,0 (3)	0,1 %

Для замера температур расплавленных металлов в интервале 2940—2220 °C используют термометры сопротивления, чувствительный элемент которых изготовлен из оксида тория, а выводы — из иридиевых или циркониевых стержней. Погрешность измерения такими термометрами составляет 1—2 % в течение 1000 ч, время установления показаний 2—3 с [729].

Для измерения сверхнизких температур пригоден сплав Rh—0,5 % (ат.) Fe; температурный интервал работы 0,35—40 К, изменение сопротивления на градус К незначительно. В табл. 6.21 приводятся сравнительные характеристики различных термометров сопротивления.

6.4. Тензодатчики

Тензодатчики служат для измерения деформаций, вызываемых механическими напряжениями в деталях конструкций или образцах материалов.

Тензодатчики являются наиболее универсальным средством экспериментального исследования напряженного состояния в деталях машин в рабочем состоянии.

Чувствительные элементы — тончайшие проволоки и ленты микронных сечений прецизионных тензодатчиков — изготавливают из сплавов для сопротивлений. Помимо требований, предъявляемых к резисторам, для тензорезисторов важной характеристикой является тензочувствительность, определяемая по формуле

$$S = \frac{\Delta R/R_\varepsilon}{\Delta l/l},$$

где $\Delta R/R_\varepsilon$ — относительное приращение электросопротивления; $\Delta l/l$ — относительное удлинение (или сжатие); ε — относительная деформация. Тензочувствительность должна быть постоянной в интервале рабочих температур.

Выбор сплавов для тензодатчиков, работающих в диапазоне (270—570) К, не представляет трудностей. К сплавам для высокотемпературных тензодатчиков (ВТД) предъявляют требования малой величины

ТАБЛИЦА 6.22

СПЛАВЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ РЕШЕТКИ ПРОВОЛОЧНЫХ ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ [29]

Состав сплава, % (по массе)	$\rho\cdot10^{-8}$, Ом·м	Т.к.е.$\cdot10^4$, град$^{-1}$	$\sigma_в$, МПа	S
Pd—40 % Ag	40	0,3	—	1,9
Pd—35 % Ag — 3 % W	39,7	—	—	—
Pd—36 % Ag — 4 % Cu	—	—	—	4,5
Pd—10 % W (оптимально 7 %)	50	5	1350	3,6
Pt—8 % W	62,5	2,45		3,7
Pt—9 % W	70	2,5	900	3,5
ЛС—22 (модифицированный Pt—9 % W)	70	2,2	900	3,5
(15—80) % Pt — (15—80) % Pd — (2—12) % Mo	57	3,9	1010	4,2
45 % Pt—45 % Pd—10 % Mo	79	1,9	3300	4,0
(15—65) % Pt — (15—65) % Pd — (2—35) % Ir	49	2,5	1100	4,3
(5—85) % Pt — 7,0 % Rh — 5—85 % Pd	—	—	—	4

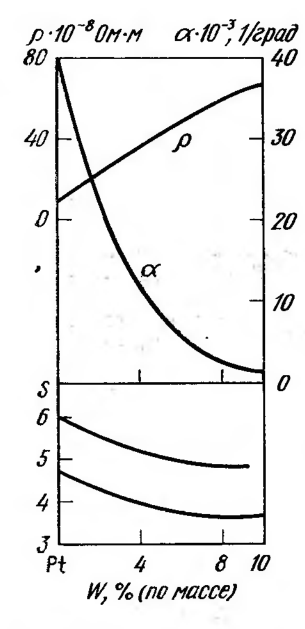


Рис. 6.13. Удельное электросопротивление, его температурный коэффициент и тензочувствительность (S) при 293 и 570 К (верхняя кривая) сплавов Pt—W

температурного коэффициента сопротивления и изменения сопротивления во времени, воспроизводимости температурной характеристики при повторных нагревах. Удовлетворить эти требования трудно вследствие широкого интервала температур и необратимых диффузионных процессов, протекающих в сплавах при повышенных температурах.

В качестве материалов для ВТД разработаны и получили промышленное применение сплавы на основе трех систем благородных металлов Ag—Pt, Pd—W, Pd—Mo—Pt (табл. 6.22).

С целью приближения к нулю т. к. с. в интервале температур (290—820) К для стандартного сплава PdAg36Cu4 предложен отжиг в интервале температур (670—970) К и охлаждение с печью проволоки и изделий из нее. Отжиг обеспечивает получение из этого сплава прецизионной микропроволоки с близким к нулю т. к. с. в широком интервале температур. Материал вполне удовлетворяет метрологическим требованиям в интервале температур (270—720) К [29, с. 189—194].

При плавке и термообработке сплавов PdAg на температурную характеристику сопротивления и изменение сопротивления во времени влияет газовая среда из-за сильного газопоглощения и внутреннего окисления сплава. Кислород воздуха, влияя на

упорядочение сплава, обеспечивает термокомпенсированную температурную характеристику сопротивления сплавов PdAg, что позволяет расширить высокотемпературную область их применения [730].

Для высокотемпературной области (570—1270 К) самым перспективным материалом для тензодатчиков считались PtW8; PtW9,5 (предпочтительнее PtW8) (рис. 6.13).

Тензодатчики из этого материала обладают $S=4{,}45$; влияние холодной обработки незначительно, стабильность удовлетворительная вплоть до 1070 К [731].

После намотки проволоки диаметром 0,023 мм ВТД отжигают и стабилизируют при 870 К в течение 100 ч. Их $S=3{,}74\pm0{,}008$ при допустимых отклонениях 0,126. При 200 ч выдержке в окислительной атмосфере при температуре 870 К изменение сопротивления во времени составляет 14 (мкОм·Ом)/ч без значительного изменения т. к. с. и S [732].

Стабильность сплава PtW9 повышается в области температур (770—970 К) за счет незначительного легирования одним из переходных элементов. Сплав известен под маркой ЛС—22, т. к. с. такого сплава ниже базового [29].

Установлено, что по тензометрическим характеристикам сплавы Pd—Mo превосходят сплавы Pt—W. Однако сопротивление окислению сплавов Pd—Mo недостаточно. Для улучшения сопротивления окислению в сплавы Pd—Mo введена Pt и получены сплавы, значительно превосходящие Pt—W, в частности сплав 45 % Pd—45 % Pt—10 % Mo.

6.5. Магниты

Сплавы системы Co—Pt. Наиболее высокой H_c (до 430 кА/м) обладают Co—Pt сплавы приблизительно стехиометрического состава при $(BH)_{max}=75\div90$ кДж/м³, а также монокристаллы ($H_c=560$ кА/м).

В СССР изготавливают сплавы типа ПлК—76 и ПлК—78 в виде прутков и полос. Высокая пластичность этих сплавов позволяет изготовлять из них детали практически любой конфигурации. Техническими условиями регламентируется состав: (76,5—79,5) % Pt, остальное Co [733—735].

За рубежом готовят сплавы-аналоги: в Англии — марки Платинакс П, в Японии — Коплакс 50.

В сплаве Co—Pt, близком эквиатомному составу, максимальные значения H_c соответствуют состояниям с упорядоченной фазой. Двухступенчатый отжиг по режиму 700 °С (10—5) мин+600 °С 2 ч или 700 °С (3—5) мин+600 °С 5 ч улучшает магнитные свойства в большей степени по сравнению с одноступенчатым отпуском за счет получения на первой ступени отпуска однородной структуры и повышения степени дальнего порядка на второй ступени.

Результаты намагничивания приведены в табл. 6.23. Повышение магнитных свойств Co—Pt сплава достигается и при следующем режиме обработки: нагрев сплава до 1000—1200 °С, быстрое охлаждение со скоростью 10—150 °С/мин до 700—750 °С, выдержка при этой температуре 10 мин, дальнейшее охлаждение до комнатной температуры и последующий многоступенчатый отжиг в интервале температур 630—500 °С.

При такой термообработке достигаются следующие магнитные свойства: $B_r=0{,}7$ Тл; $H_c=434$ кА/м; $(BH)_{max}=104$ кДж/м³ (табл. 6.24).

Высоких магнитных характеристик достигают при сложном легировании сплава Co—Pt с последующей оптимальной термообработкой [734].

ТАБЛИЦА 6.23

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Pt—Co ПОСЛЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ ⩾1580 кА/м [734, с. 183]

Состав сплава, % (ат.)	$(BH)_{max}$, кДж/м³	B_r, Тл	H_c, кА/м	B_d, Тл	H_d, кА/м	μ_r	α_B^*, %/°С	T_K, °С
Pt—(51—52)Co	80—93,6	0,70—0,79	221,2—308,1	0,34—0,50	237—177,8	1,15	—	520—530
Близкий к эквиатомному	73,6	0,64	379,2	0,34	213	1,13—1,16	0,042	500
Pt—50Co—(2—5)Pd	76—84	0,62—0,72	316—395	—	—	1,1—1,2	—	550

* α_B, %/°С — среднее значение температурного коэффициента магнитной индукции при нагреве до 100 °С.

ТАБЛИЦА 6.24

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Pt—Co ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ $(BH)_{max}$ =72 кДж/м³ [734, с. 188]

Состав сплава, % (ат.)	H_c, кА/м	B_r, Тл	$(BH)_{max}$, кДж/м³	Термическая обработка
Pt—51,5 Co	309	0,79	93,6	Изотермическая закалка с 1000 до 600 °С с выдержкой 15—50 мин
Pt—51Co	395—410,8	0,72	96—100	Изотермическая закалка с 1000 до 630—720 °С+отпуск при 620 °С, 20—60 мин
Pt—50Co—(2—5)Pd	316—395	0,62—0,72	76—84	Охлаждение со скоростью 15—20 °С/мин с 1000 до 600 °С, выдержка 1—5 ч
Pt—(40—45)Co—(5—10)Fe	331—8—379,2	0,74	38—96	—
Pt—(20—50)Co—(5—10)Fe	316—347,6	0,8	84	Изотермическая закалка с 900 до 620 °С+отпуск при 600—650 °С
Pt—44,5Co—5,0Fe—1,0—Ni	316—347,6	0,77—0,80	108	То же
Pt—44,5Co—5,0Fe—1,0Ni и 0,5CuO	—	—	116	»

Сплавы системы Fe—Pd. Сплавы Fe—Pd вблизи эквиатомного состава относятся к типу упорядоченных сплавов (CuAu1). Деформация перед отпуском позволяет избежать быстрого роста зерен и получать H_c=63,2÷79 кА/м при B_r=1,0 Тл и $(BH)_{max}$=30,4 кДж/м³. Отпуск для получения оптимальных магнитных свойств проводят при температурах около 400 °С после холодной деформации с обжатиями 40—50 % [734, с. 189].

Задача повышения $(BH)_{max}$ состоит в одновременном достижении высоких значений коэрцитивной силы H_c, остаточной намагниченности и прямоугольной петли гистерезиса. Поскольку высокую H_c следует ожидать в порошках сплава при приближении их размера к критическому, получены аэрозольные порошки размером 50, 0—70,0 нм сплава Fe—47 % (ат.) Pd. В оптимальном состоянии удельная магнитная энергия изотропного образца равна 36,0 кДж/м³.

При упорядочении структуры сплава Fe—47Pd из аэрозольного порошка, спрессованного одноосной сжимающей нагрузкой (300 МПа), формируется аксиальная кристаллографическая текстура в направлении [001].

Использование сплава в виде порошка с размером частиц, близким к критическому размеру абсолютной однодоменности, при наличии в нем кристаллографической и связанной с ней магнитной текстуры позволяет получить повышенное по сравнению с изотропным значение остаточной индукции и увеличить максимальную удельную магнитную энергию сплава до 64 кДж/м³ [733—735].

6.6. Упругие элементы

В приборостроении широко используются различные упругие элементы — торсионы, подвесы, растяжки, пружины, вибраторные ленты, большую часть которых изготавливают из тонкой проволоки.

Растяжки, широко применяемые в настоящее время в электроприборостроении в качестве опор подвижной части измерительного механизма приборов, представляют собой тончайшие ленты, сечение которых измеряется в микрометрах. Толщина растяжек составляет $3 \cdot 10^{-3}$—$3 \cdot 10^{-2}$ мм, сечение $2 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-2}$ мм².

Растяжки современных приборов в зависимости от условий эксплуатации наряду с высокими значениями прочности и сопротивления малым пластическим деформациям должны обладать стабильностью физико-механических свойств во времени при высоких температурах, высокой динамической прочностью при ударах и вибрациях, иметь низкое удельное электрическое сопротивление или малую т. э. д. с.

Желательно, чтобы перед плющением проволока имела $\sigma_в$ не менее 2000 МПа, ρ не более 0,3 мкОм·м; для повышения чувствительности прибора желательно малое упругое последействие при кручении ($\beta \leqslant 0{,}05$ % от угла закручивания).

Область применения растяжек обширна; от гальванометров, пирометров, тахометров до прецизионных приборов и микровесов включительно.

Для прецизионных приборов применяют растяжки из сплава Pt—Ag, обладающие вполне удовлетворительными свойствами: $\sigma_в$=2000 МПа; $\sigma_{пц}$=1600 МПа; E=175000 МПа; G=70000 МПа; $\alpha=2{,}5 \times 10^{-4}$ град⁻¹; ρ=0,3 мкОм·м; т. к. с.=$10 \cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$, т. э. д. с. в паре с Cu составляет 8 мкВ/°С [29].

В процессе плавки сплавов происходят потери серебра из-за избирательного испарения, а при волочении и плющении проволоки в ленту наблюдается ее расщепление. Эти недостатки уменьшаются за счет

сужения интервала кристаллизации сплава при его дополнительном легировании [736].

Исследование физико-механических свойств Ni—Pt сплава эквиатомного состава при различных условиях его упорядочения позволило установить оптимальный режим обработки и получить материал, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к растяжкам.

Сравнительные характеристики двух сплавов приведены ниже [736]:

Сплав	M, мН·м/90°	R, Ом	Т. э. д. с., мВ/град	β, %	$\sigma_в$, МПа	H_μ, МПа
Pt—23 % Ni	245	12,0	0,7	0,04	4812	5390
Pt—20 % Ag	245	12,0	8,0	0,05—0,08	4900	5390

Примечание. M — противодействующий момент.

Свойства сплава Ni—Pt близки свойствам сплава Pt—Ag, но характеристики упругого последействия и т. э. д. с. в паре с медью значительно лучше [736].

Поскольку проволока для плющения должна быть не только высокопрочной, но и достаточно пластичной, необходимо получить сплав с мелкозернистой структурой. Это достигается одновременным прохождением процессов рекристаллизации и упорядочения при изотермических выдержках при температуре несколько ниже критической температуры упорядочения.

Свойства сплавов, применяющихся для изготовления растяжек за рубежом, приведены ниже:

Сплав	d, кг/м³	E, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	G, МПа	ρ, мкОм·м	Т. э. д. с. мкВ/град
Pt—Ni	19 080	205 800	1,0	1362	73 500	0,28	+7,0
Pt—Ag	18 450	156 800	2,5	1862	65 080	0,44	+69
Pt—Ir	21 800	235 200	1,6	2058	83 700	0,35	+4,8
Au—Ni	15 620	98 000	2,0	1666	39 200	0,34	—66,0

* В паре с медью.

Видно, что ни один из сплавов не обладает комплексом свойств, необходимых для растяжек.

Типы и основные параметры растяжек, изготовляемых в СССР, приведены в ГОСТе.

6.7. Припои

Классификация припоев

Припои на основе благородных металлов, или содержащие их в своем составе, классифицируют на легкоплавкие ($T_{пл} \leqslant 450$ °C), среднеплавкие ($T_{пл} < 1000$ °C) и тугоплавкие ($T_{пл} > 1000$ °C).

Легкоплавкие припои

Припои In—Ag применяют для пайки золота в электронной технике, Sn—Ag — для пайки меди, никеля, медноникелевых сплавов, Pb—Ag — при ремонте автомобильных кузовов. Легкоплавкие припои, содержащие Ag, приведены в табл. 6.25, а свойства легкоплавких припоев для пайки керамики — в табл. 6.26.

Легкоплавкие припои на основе золота (табл. 6.27) обладают высокой коррозионной стойкостью, и большую их часть применяют для пайки интегральных схем.

ТАБЛИЦА 6.25

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ПРИПОИ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРЕБРО [737]

Состав, % (по массе)	$T_{пл}$, °C	Состав, % (по массе)	$T_{пл}$, °C
96Sn—4Ag	221	90In—10Ag	230
97Sn—3Ag	225	80In—15Pb—5Ag	157
94,5Pb—5,5Ag	309	50In—30Sn—19Pb—1Ag	215
10Sn—88Pb—2Ag	265	5In—90Pb—5Ag	292
1Sn—97,5Pb—1,5Ag	309	60Sn—36Pb—4Ag	178
5Sn—90Pb—5Ag	292	50Sn—46Pb—4Ag	178

Среднеплавкие припои

Среднеплавкие серебряные припои предназначены для пайки меди, медноникелевых сплавов, никеля, ковара, нейзильбера, латуней и бронз, а также ковара со сталью, стали с медью и ее сплавами, меди с нике-

ТАБЛИЦА 6.26

СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ ПРИПОЕВ ДЛЯ ПАЙКИ КЕРАМИКИ [37, 737]

Состав, % (по массе)	$T_{пл}$, °C	$d \cdot 10^3$, кг/м³	НВ, МПа
95Sn—5Ag	221—245	7,3	150
96,5Sn—3,5Ag	221	7,3	150
95,5Sn—3,5Ag—1Cd	220	7,3	170
88Sn—10Cd—2Ag	205—250	7,4	250
90Sn—10Ag	221—295	7,5	190
60Sn—36Pb—4Ag	178—180	8,5	160
50Sn—46Pb—4Ag	178—210	8,9	150
70Pb—27Sn—3Ag	173—246	9,7	120
95Pb—5Ag	304—365	11,2	100
97,5Pb—2,5Ag	304	11,1	100
96,5Pb—2,5Ag—1,5In	304	11,0	100
98,5Pb—1,5Ag	304—314	11,5	90
97Pb—1,5Ag—1,5Sn	304—310	11,5	110
97,3Pb—1,7Ag—1Zn	320—350	11,3	60
67Cd—23Zn—10Ag	270—380	8,4	600
73Cd—22Zn—5Ag	270—310	8,3	600
69Cd—30Zn—1Ag	270—290	8,0	450

ТАБЛИЦА 6.27

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ЗОЛОТЫЕ ПРИПОИ [3, 737]

Состав, % (по массе)	$T_{пл}$, °C	Состав, % (по массе)	$T_{пл}$, °C
15Au—85Pb	215	84Au—16Ga	341
10Au—90Sn	217	75Au—25Sn	360
18Au—82Bi	241	94Au—6Si	370
80Au—20Sn	280	17Au—83Te	416
32Au—68Sn	283	88Au—12Ge	356
13Au—87Cd	309	73Au—27Sn	451

ТАБЛИЦА 6.28

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И ПАЙКИ СЕРЕБРЯНЫХ ПРИПОЕВ [7, 735]

Марка припоя	T_{sol}, °C	T_{lig}, °C	$T_{п}$, °C	Марка припоя	T_{sol}, °C	T_{lig}, °C	$T_{п}$, °C
ПСр92	779	890	899—982	ПСр50	779	860	870
ПСр72	779	779	780	ПСрКМ50-34-16	630	685	—
ПСр71	750	795	—	ПСрМЦК45-15	615	615	—
ПСрМо68-27,5	655	765	—	ПСр40	590	610	—
ПСр67	779	805	805—900	ПСр37,5	725	810	810—860
ПСр65	695	722	—	ПСр25	740	775	780—830
ПСр62	650	723	730—770	ПСр25ф	645	725	—
ПСр50	779	860	870	ПСр15	640	810	705—815
				ПСр10	822	850	850—900

лированным вольфрамом, нержавеющей и жаропрочной сталью. Температуры плавления (T_{sol}, T_{lig}) и пайки ($T_{п}$) стандартных среднеплавких припоев приведены в табл. 6.28.

ТАБЛИЦА 6.29

ПРИПОИ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Содержание, % (по массе)				$T_{пл}$, °C	$T_{п}$, °C	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³
Au	Gu	Ni	прочие			
95	5	—	—	965—970	1030	18,8
90	10	—	—	935—940	990	18,65
80	20	—	—	910	910	17,74
75	25	—	—	910—914	920	17,21
50	50	—	—	955—970	1000	15,1
82,5	—	17,5	—	950	950	16,0
75	—	25	—	950—990	1020	14,6
65	35	—	—	965—1075	1090	13,5
95	—	—	5 In	647—830	830	18,7
80	—	—	20 In	550—630	630	—
80	19	—	1Fe	905—910	925	—
75	20	—	5Ag	885—896	930	15,5
70	25	—	5Pd	940—967	980	—
72		27	6Cr	975—1038	1050	—
68	22	8,9	1,0 Cr, 0,1B	960—980	—	—
60	35	—	5 In	860—900	955	14,9
60	20	—	20 Ag	835—845	850	15,4
35	64	—	—	990—1010	—	12,5
35	62	3	—	973—1029	1040	—
20	78	—	2 In	975—1025	—	10,9

ТАБЛИЦА 6.30

ТУГОПЛАВКИЕ ПРИПОИ

Содержание, % (по массе)					T_{sol}, °C	T_{lig}, °C	$T_{п}$, °C
Ag	Pd	Cu	Au	прочие			
68,4	26,6	5	—		807	810	815
65	15	20	—		805	900	905
64	33	—	—	3 Mn	1180	1200	1220
70	30	—	—	—	1150	1200	1200
—	36	—	30	34 Ni	1100	1120	1120
	15	34	51	—	998	1031	1040
—	60	—	—	40 Ni	1237	1237	1250
—	21	—	—	31 Mn, 48Ni	1120	1120	1125
—	18	82	—	—	1080	1080	1095
—	20	—	5	75Pt	1645	1695	1710
—	—	60	—	40Pt	1200	1250	1260

Большинство припоев на основе Au представляют собой двойные сплавы Au—Cu или Au—Ni либо трех- и многокомпонентные сплавы на основе этих систем и имеют температуру плавления от 800 до 1000 °C. Применяются в электронике, авиационной и космической технике для пайки деталей из меди, никеля и их сплавов, углеродистой и жаропрочной стали, молибдена, вольфрама и тантала (табл. 6.29) [3, 741, 742]. Паяные соединения отличаются высокой прочностью и стойкостью к окислению.

Тугоплавкие припои

Для пайки жаропрочных сталей, никелевых сплавов, бериллия, молибдена, циркония, вольфрама применяют припои на основе серебра, палладия, реже золота и платины (табл. 6.30).

Эксплуатационные характеристики паяных соединений при повышенных температурах зависят не только от состава припоя и паяемого материала, но определяются также диффузионными процессами в зоне пайки, способными усилить или ослабить паяное соединение.

6.8. Материалы для микроэлектроники

Микроэлектроника — отрасль науки и техники, изделия которой используются в самых различных областях народного хозяйства. Прогресс современной микроэлектроники неразрывно связан с прогрессом в получении и применении различных материалов, обладающих широким комплексом разнообразных свойств. Разработка новых изделий микроэлектроники стимулирует создание материалов с новыми свойствами, а также разработку новых технологических процессов, позволяющих формировать элементы микронных и субмикронных размеров с толщиной пленок и слоев от 10^{-2} до нескольких десятков микрометров.

Разновидности элементов, выполняемых из благородных металлов и их сплавов

С использованием благородных металлов в настоящее время серийно или в лабораторных условиях изготавливают различные элементы интегральных схем (ИС) и полупроводниковых приборов, иначе изделий микроэлектроники (ИМЭ). Кроме того, при производстве ИМЭ используют и вспомогательные элементы. Условно их можно разделить на 5 групп (рис. 6.14).

Контакты класса металл—полупроводник в ИС можно разделить на три группы: выпрямляющие контакты (ВК) или контакты с барь-

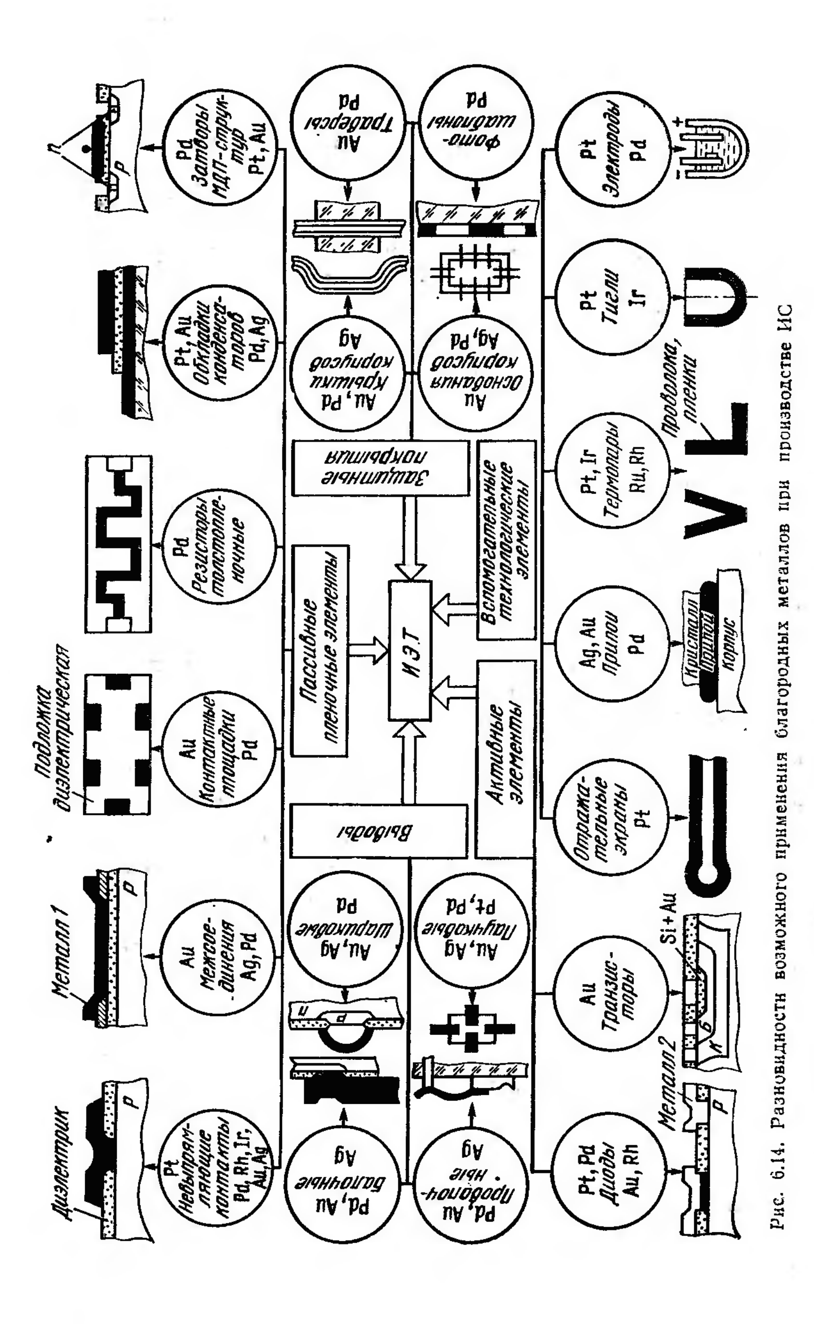


Рис. 6.14. Разновидности возможного применения благородных металлов при производстве ИС

ером Шоттки, невыпрямляющие контакты (НК) и пассивные контакты (ПК). ВК образуются, если $\varphi_м > \varphi_{пп}$ n-типа и если $\varphi_м < \varphi_{пп}$ p-типа, причем по концепции Шоттки высота барьера определяется только как разность абсолютных значений $\varphi_м$ и $\varphi_{пп}$. В реальных же контактах на высоту барьеров ВК оказывают влияние поверхностные состояния полупроводника, наличие в зоне контакта диэлектрической прослойки и силы зеркального изображения, которые определяют механизм прохождения тока через контакт: термоэлектронная эмиссия носителей над барьером, термополевая эмиссия, полевая эмиссия (туннелирование), рекомбинация носителей в области объемного заряда полупроводника или их сочетания.

Создание ВК связано с большими трудностями, прежде всего с выбором металла, подготовкой поверхности полупроводника, выбором метода нанесения металлической пленки и обеспечением режимов формирования проводящего слоя (ПС) заданной протяженности и состава.

НК — элемент, состоящий из полупроводника (резистора, металла) и слоя металла (сплава, химического соединения) и обеспечивающий прохождение электрического тока без заметного падения напряжения, без эффектов выпрямления и накопления зарядов, а связь между током и напряжением на нем выражается линейным законом и не зависит от полярности приложенного напряжения в широком диапазоне уровней энергии и длительности протекающих токов. Как правило, НК образуется между металлом и полупроводником, если $\varphi_м < \varphi_{пп}$ n-типа, $\varphi_м > \varphi_{пп}$ p-типа. Необходимо, чтобы удельное переходное сопротивление НК лежало в пределах $\sim 10^{-9}$—10^{-10} Ом·м². Низкоомные НК получают легированием приконтактных областей полупроводника примесями того же типа проводимости до концентрации $1 \cdot 10^{25}$—$1 \cdot 10^{27}$ м$^{-3}$, созданием большого числа рекомбинационных центров в приповерхностном слое полупроводника и подбором металлов с указанными выше соотношениями работ выхода для n- и p-областей.

Помимо ВК и НК, в ИС подавляющую часть площади (~ 80 %) занимают пассивные контакты (ПК), образованные между нижним слоем пленочной токопроводящей системы (ТС) и слоем диэлектрика, толщина которого достаточно велика и обеспечивает исчезающе малое действие электрического поля на полупроводник. Электрический ток (кроме тока утечки) через эти контакты не проходит. В процессе эксплуатации ПК должны иметь высокое стабильное электрическое сопротивление, приближающееся по величине к сопротивлению диэлектрика, а также высокие характеристики надежности, определяемые адгезией токопроводящих систем к диэлектрику и характером физико-химического взаимодействия металла с диэлектриком в течение времени эксплуатации и хранения [751].

По требованиям, предъявляемым к ИМЭ, для тонкопленочных элементов подходят легкоплавкие Al, In, (Al-Si), (Al-Cu), Al-Mg, тугоплавкие переходные Mo, W, Ti, (Ti-W) и другие металлы (сплавы), благородные тугоплавкие металлы, сплавы, твердые растворы и химические соединения на их основе; для НК и ВК—Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os, (Pd-Ti), (Pd-V), образующие химические соединения с полупроводниками; для межсоединений — высокопроводящие Au, Ag, реже Pd; для резисторов — (Pd-W) и сплавы с химически активными, способными к окислению при невысоких температурах добавками; для конденсаторов и затворов МДП-структур (металл—диэлектрик—полупроводник)— высокопроводящие, не взаимодействующие с диэлектриками материалы Au, Ag, Pd.

Благородные металлы находят применение при создании активных высокочастотных элементов ИС, таких как диоды Шоттки и транзисто-

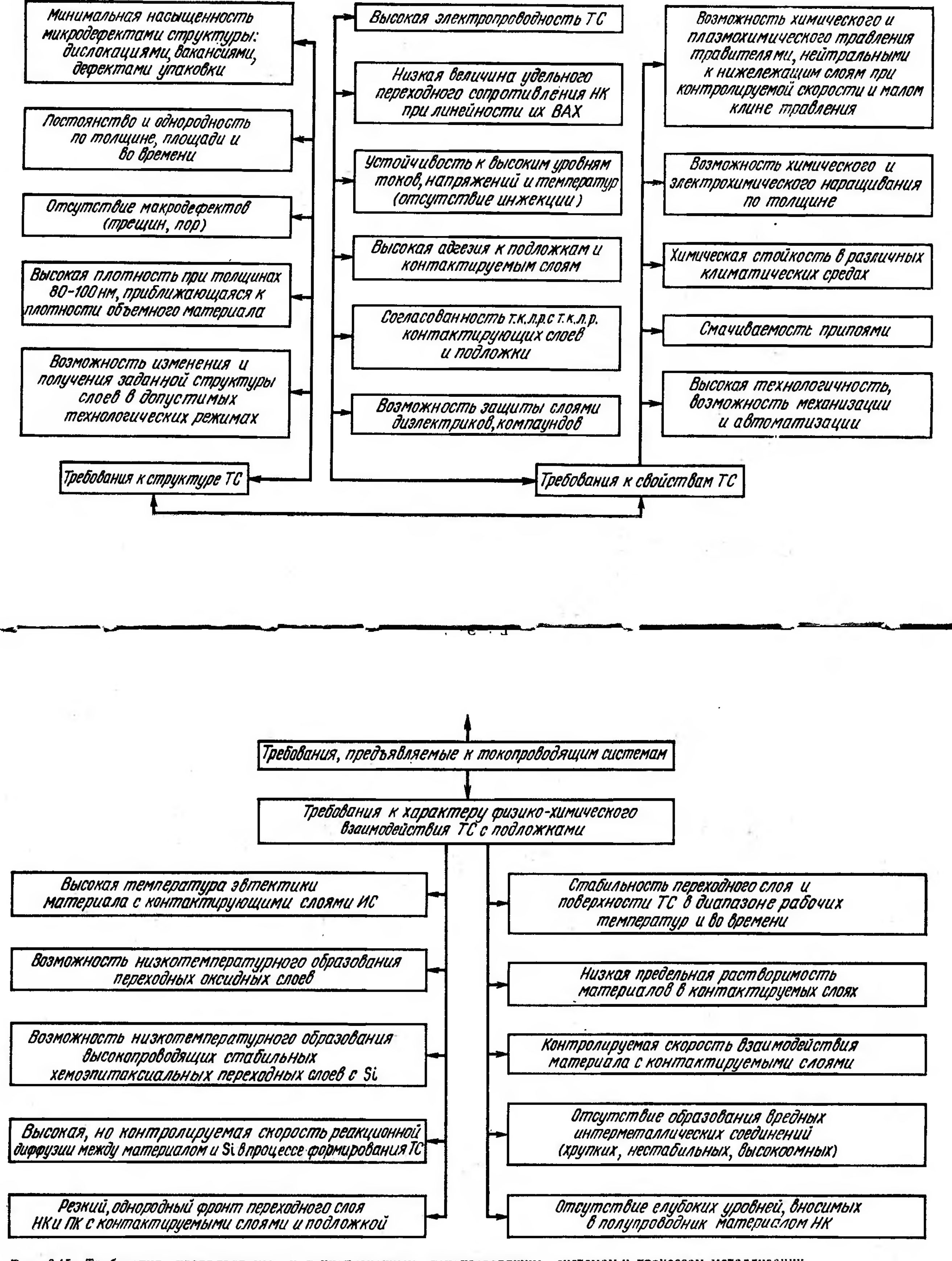


Рис. 6.15. Требования, предъявляемые к тонкопленочным токопроводящим системам и процессам металлизации

ры, при формировании которых в полупроводники вводят, например, атомы Au с большим радиусом захвата носителей заряда.

Требования, предъявляемые к тонкопленочным токопроводящим системам и процессам металлизации

Необходимый комплекс свойств, которому должны удовлетворять материалы токопроводящих систем, в общем виде приведен на рис. 6.15.

Особенности благородных металлов, определяющие их применение в микроэлектронике.

Физико-химические основы выбора металлов

Особое место в производстве ИМЭ занимают благородные металлы и их сплавы. Это определяется их свойствами: высокой коррозионной стойкостью в различных условиях изготовления и эксплуатации ИС, высокой прочностью при одновременной пластичности, хорошей технологичностью при получении элементов в виде микронных слоев, аномально высокой скоростью диффузии в полупроводники. Теплопроводность, электропроводность и работа выхода благородных металлов и сплавов имеют широкий диапазон значений, определяемый энергетическим состоянием электронов в кристаллической решетке и оцениваемый такими физическими параметрами, как ионизационный потенциал, температура плавления, температура рекристаллизации, т. к. л. р., модуль упругости, временное сопротивление, энергия активации диффузии и самодиффузии, теплота сублимации и др. Переходные благородные металлы имеют более высокое электрическое сопротивление по сравнению, например, с Au и Ag. Величину сопротивления благородных металлов возможно изменять путем введения легирующих добавок, что в свою очередь дает возможность управлять их физическими и химическими свойствами [786, 787].

Изменение температуры при изготовлении и эксплуатации элементов ИМЭ (1073—213 К) вызывает изменение термического коэффициента линейного расширения в широких пределах для ряда металлов. Особые трудности при выборе материалов токопроводящих систем с физической точки зрения связаны с получением материалов с заданным соотношением работ выхода полупроводника различной степени легирования и металла. Исходя из этого, такие металлы, как Al, Au, Ag, Cu и др., должны образовывать НК с *n*-полупроводниками, а металлы Pd, Pt, Ni и др.—с *p*-полупроводниками.

Однако экспериментальные результаты для большинства полупроводников как *n*-, так и *p*-типа не подтверждают эту простую модель, в которой не учитывается ряд факторов, проявляющихся в реальных структурах [790]. Кроме того, высота барьера от эксперимента к эксперименту изменяется. Таким образом, при выборе металлов необходимо, кроме работ выхода полупроводника и металла, учитывать состояние поверхности (зеркальность) и свойства материалов в различных средах (газы, кислоты, щелочи, твердые тела при высоких температурах) как в процессе формирования соединений, так и в процессе эксплуатации ИМЭ (колебания температур в диапазоне 213—432 К, взаимодействие с остатками кислот, щелочей, морской туман, высокие уровни электрической энергии и др.). Кроме того, такие благородные металлы, как Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, в результате физико-химического взаимодействия с широко распространенными в микроэлектронике полупроводниками Ge и Si образуют стабильные в рабочем диапазоне температур химические соединения — германиды и силициды, обладающие в основном металлическим типом проводимости [785, 790]. Силициды и германиды также выполняют функции буферных слоев, препятствующих диффузии из вышележащих слоев и выводов, например, таких металлов, как Au, Al. Применение Au и Ag обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, теплопроводностью, низким контактным со-

ТАБЛИЦА 6.31

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СИЛИЦИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (В ВИДЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ Si-ПОДЛОЖКЕ)

Силицид	Температура формирования, К	Энергия активации роста, эВ	Механизм роста силицидов	Структура	Температура плавления, К	Прочие свойства	Литература
Pd_4Si	770	—	Диффузионный	—	—	—	[816]
Pd_2Si	373—973	1,3—1,5		Гекс. Fe_2P	1603	Обладает свойствами металлов; $n_e=4\cdot10^{21}$ см$^{-3}$; $\mu=50$ см^2 В$^{-1}$с$^{-1}$; $\rho=3{,}7\cdot10^{-3}$ Ом·см	[748]
PdSi	>573	1,5	Диффузионный	Ортором. MnP	1373	$\varphi_в=0{,}73\div0{,}76$ эВ; $\rho=3{,}1\cdot10^{-5}$ Ом·см; $\varphi_в=0{,}69$ эВ	[748] [812] [813]
Pt_2Si_3	—	—	—	Метастабильная фаза	—	Может быть получена имплантацией	[816]
Pt_2Si	473—773	1,1—1,6	Диффузионный	Тетрагон. $CuAl_2$	1373	$\varphi_в=0{,}75\div0{,}83$ эВ; $\varphi_в=0{,}75\div0{,}81$ эВ;	[748] [808]
PtSi	>973	1,6	Диффузионный	Ортором. MnP	1502	$\varphi_в=0{,}75\div0{,}85$ эВ	[811] [810]
Rh_3Si_2	1170—1200	1,73—2,0	—	—	—	Фаза стабильна до $T<$ <1300 К	[816]
RhSi	650	—	—	—	—	$\varphi_в=0{,}69$ эВ	[816]
$IrSi_{1,75}$	770—1220	2,1	—	—	—	—	[814]
IrSi	570—770	1,9	—	Нарастает неориентированно на подложке Si(100), (111)		—	
$IrSi_3$	1270	3	—	—	—	—	[816]

противлением, низким модулем нормальной упругости, хорошей смачиваемостью припоями, хорошей способностью к диффузионной сварке, возможностью химического и электрохимического доращивания по толщине и рядом других свойств [748]. Свойства силицидов большинства благородных металлов, используемых в ИМЭ, приведены в табл. 6.31.

В связи с дефицитностью благородных металлов в последнее время наметились тенденции сокращения объемов их использования в производстве ИМЭ за счет уменьшения толщины пленок, селективной металлизации, частичной или полной замены сплавами с меньшим содержанием благородных металлов или неблагородными металлами [804].

Токопроводящие системы на основе благородных металлов

Токопроводящие системы в зависимости от функционального назначения ИМЭ изготавливают однослойными, многослойными и многоуровневыми. Каждый слой такой системы выполняет одну или несколько функций. Как правило, нижний слой обеспечивает высокую адгезию к участкам диэлектрика и полупроводника и образует контакт металл—полупроводник с заданными свойствами. В зависимости от природы металла и полупроводника возможно образование широкой гаммы контактных слоев (рис. 6.16).

Другие слои выполняют функции барьеров между легкодиффундирующими материалами и обеспечивают высокую электропроводность, коррозионную стойкость и др. Разновидности токопроводящих систем с использованием благородных металлов и условия их формирования приведены в табл. 6.32.

Продуктами физико-химического взаимодействия контактирующих материалов являются переходные слои, отличающиеся по составу и свойствам как от подложки, так и от исходной пленки. Структура, протяженность и концентрация примесей переходных слоев и характер их срастания с подложкой и исходной пленкой определяют свойства контактов, а следовательно, и ИМЭ. В современных полупроводниковых приборах и ИС, преобразующих значительные уровни электрической энергии, работающих на высоких частотах и имеющих тонкопленочные элементы микронных и субмикронных размеров и повышенную надежность, вместо металлов Al, Ag, Au, не образующих с Si химических соединений, все чаще используют силицидообразующие материалы Pd, W, Mo, Ti, V, Pt, Zr, Ta, Nb и сплавы на их основе [783, 788, 789].

Защитные покрытия, выводы и вспомогательные элементы интегральных схем на основе благородных металлов

Для механического закрепления кристаллов интегральных схем (ИС) в корпусах и их коммутации с внешними цепями, необходимыми элементами являются выводы, припои, прокладки, пленочные покрытия. Их изготавливают из чистых благородных металлов, сплавов на их основе в виде тонких или толстых пленок.

Наибольшему числу требований для этой группы элементов отвечают Au, Ag, Pd (табл. 6.33).

Au применяется для защиты от коррозии корпусов ИС и полупроводниковых приборов; создания неразъемных и разъемных электрических контактов; обеспечения теплоотвода; подсоединения выводов пайкой, термокомпрессией или ультразвуковой сваркой; придания ИМЭ декоративного вида. Покрытия из Au обладают высокой стойкостью в агрессивных средах, не тускнеют и сохраняют блеск, имеют низкую т. э. д. с., твердость (780—980 МПа) и износостойкость. Однако при толщинах ~6—8 мкм плохо защищают основу корпуса от коррозии из-за пористости. Недостаточна надежность контактов Au—Al вследствие образования интерметаллических соединений (алюминидов) и растворения Au в оловянно-свинцовых припоях.

ТАБЛИЦА 6.32

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ СИСТЕМЫ К ПОЛУПРОВОДНИКАМ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Условные обозначения. ПС — проводящий слой; АС — антикоррозионный слой; НК — невыпрямляющие контакты; ВК — выпрямляющие контакты; ЛП — легирующая примесь; БШ — барьер Шоттки; БВ — балочные выводы; ОВ — объемные выводы; АДС — адгезионный слой; ТС — токопроводящий слой; ТИ — термическое испарение; ЭЛИ — электронно-лучевое испарение; ИР — ионное распыление; О — отжиг; ЭО — электрохимическое осаждение; ХО — химическое осаждение; ИПР — ионно-плазменное распыление; БС — барьерный слой; ВАХ — вольтамперная характеристика; $V_н$ — скорость нанесения; $T_п$ — температура подложки; E_c, E_v — энергия зоны проводимости и валентной зоны соответственно; μ — подвижность носителей тока; N_e, N_p — концентрация электронов и дырок соответственно; N_D, N_A — концентрация доноров и акцепторов соответственно.

Токопроводящая система	Область применения	Технология получения	Свойства пленок и систем	Литература
1	2	3	4	5
Pt	ПС, АС	ТИ: 2373 К, из W нагревателей. ЭЛИ из ThO_2 и ZrO_2 тиглей. ИР из мишеней, ЭО. Осаждение из газовой фазы. ТИ: $v_н \approx 10^{-8} \div 10^{-9}$ м/с. $T_п = 498 \div 673$ К, $p = 10^{-3}$ Па, отжиг в H_2, вакууме	$\varphi_в = 0{,}85 \div 0{,}87$ эВ для Pt—n Si. $\varphi_в = 0{,}25$ эВ для Pt—p Si. $\rho_к = (0{,}20 \div 0{,}22)$ мкОм·см² для n Si ($N_D = 3 \cdot 10^{20}$—$1{,}7 \cdot 10^{21}$ см⁻³). $\rho_к = (0{,}35 \div 0{,}45)$ мкОм·см² для p Si(N_a) = $2 \times 10^{20} \div 1{,}05 \cdot 10^{21}$ см⁻³. $\rho_{Pt} = 13$ мкОм·см	[743, 744, 780, 784, 786, 790]
Pt_2Si	НК	ТИ: $d_{Pt} \approx 0{,}3 \div 0{,}05$ мкм; О при $T = 523 \div 723$ К	$\varphi_в = 0{,}75 \div 0{,}85$ эВ для Pt_2Si — p(n) Si. $E_{Pt_2Si} = 1{,}5 \div 0{,}1$ эВ	[747]
PtSi	НК	ТИ: $d_{Pt} \approx 50$ нм; О при $T = 623 \div 1073$ К, $\tau = 3 \cdot 10^2$ — $5{,}4 \cdot 10^3$ с	$\varphi_в = 0{,}84 \pm 0{,}01$ эВ для PtSi—n Si. $E_{PtSi} = 1{,}5 \div 0{,}1$ эВ	[744]
Pt	ЛП в Si	Диффузионное насыщение при 1073—1523 К	Pt создает в Si три акцепторных уровня: $E_c - (0{,}21 \pm 0{,}02)$ эВ, $E_v + (0{,}38 \pm 0{,}03)$ эВ, $E_v + (0{,}22 \pm 0{,}02)$ эВ и один донорный $E_v + (0{,}27 \pm 0{,}03)$ эВ. $\mu_e \approx 950(T/300)^{-2}$; $\mu_n \approx 300(T/300)^{-2{,}4}$	[750]

Продолжение табл. 6.32

1	2	3	4	5
PtSi	ВК с БШ	ХО: n Si обрабатывается в растворе HF + HCl + $PtCl_4$; PtSi образуется при $T \geqslant T_{ком}$	$\varphi_в = 0{,}85 \pm 0{,}03$ эВ	[792]
Pt—Mo	НК	ЭО: Pt отжиг полученного силицида Pt, ЭЛИ Mo, $p = 1{,}3 \times 10^{-5}$ Па, $v_п = 1 \cdot 10^{-9}$ м/с, $T_п = 873$ К	Высокостабильная система	[753]
PtSi—Ti(Ta)—Pt—Au	НК, ПС, БВ	ТИ: Pt_1, Ti(Ta), Pt_2, $d_{Pt_1} = 10$ нм, $d_{Pt_2} = 500$ нм. ЭО: Au, $d_{Au} = 12$ мкм. 0 при $T = 673 \div 1073$ К	PtSi—Si — надежный НК; Ti—АДС к SiO_2; Au—АС; Pt—БС между Au и Ti(Ta)	[749]
PtSi—Mo(W)—Au(Al, Ag)	НК, ПС	ЭЛИ: Pt, Mo(W), Au(Al). ЭО: Au, Ag,0 при $T = 623 \div 873$ К	PtSi—Si — надежный НК. Mo(W) — АДС к SiO_2. При нагреве ТС$>$1073 К происходит образование WSi_2, возникают повышенные механические напряжения	[746]
PtSi—Mo(Au—5Pt)—Au	НК	ИР: Pt, $d_{Pt} = 25 \div 50$ нм, $T_п = 523$ К, 0 при 973 К. ИР: Mo, $d_{Mo} = 25$ нм, Au—Pt. ТИ: Au, $d_{Au} = 650$ нм	PtSi—Si — надежный низкоомный НК. Mo—АДС к SiO_2. Au—5Pt—АДС к PtSi. Au—ПС, АС	[745]

Ti(Zr, V, Nb, Ta, Hf, Mo, W, Th, Ni)—Pt Ti—Pt—Au	НК,ПС ПС, БВ, ОВ	ТИ: Ti, Zr, V, Nb, Th, Mo, W, Ni и т. д. ТИ или ЭО Pt. О при Т= 573÷1073 К ТИ: Ti, Pt, Au или ТИ: Ti, Pt и ЭО Au, $d_{Ti} = 100$ нм, $d_{Pt} \approx 150$ нм, $d_{Au} = 100 \div 1200$ нм	Слой Ti, Ta, Nb, W, Mo, Hf, V, Th или Ni образует низкоомный НК, высокая адгезия к Si, SiO_2, Pt — ПС, АС, Ti—АДС к Si и SiO_2, НК. Pt—БС между Au и Ti. Au—ПС	[792] [793]
Ni(Pt, Ti, Mo)—Au	ОВ	ТИ: Ni, Pt, Mo, Au, $d_{Ni\ (Pt,\ Mo,\ Au)} = 100 \div 200$ нм. ЭО: Au, $d_{Au} = 4200$ нм	Ni(Pt, Ti, Mo) — АДС к SiO_2 и Si, с низким $\rho_к$. Au—ПС, АС	[792, 795]
Ni—Pt—Ti—W—Al	НК	ИР: Ni, $v_н = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$ м/с; Pt, $v_н = 5 \cdot 10^{-10}$ м/с, $d_{Ni-Pt} = (1-5) 10^{-8}$ м. О в среде N_2 при $T = 748$ К, $\tau = 1{,}2 \cdot 10^3$ с	Ni, Pt—НК к Si; Ti — АДС к SiO_2; W—БС между Ti и Al; Al—ПС	[752]
Pd	НК, ПС, АС	ТИ: резистивное испарение из w-проволочных испарителей, фольги, покрытой Al_2O_3, TiB_2 или $(TiCr)B_2$, $v_н = 1 \div 10$ нм. $p = 1 \div 10^{-2}$ Па. ИР: Pd, $p \approx 1 - 1 \cdot 10^{-2}$ Па. $V_н = 0{,}1 \ldots 2$ нм/с. ЭЛИ: $p \approx 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ Па. $V_н = 1 \div 10$ нм/с. ХО и ЭО	Pd—ПТ. $\rho_к$ растет от $14{,}6 \cdot 10^{-4}$ до 146×10^{-4} Ом·см². ρ_{Si} — от $4 \cdot 10^{-4}$ до 1,98 Ом·см. Pd имеет низкую адгезию к SiO_2 и склонность к растворению H_2	[743, 377*1,2 780, 783 790]
Pd	ЛП в Si	Диффузионное насыщение при 1373÷1593 К	Введение Pd в n Si уменьшает N_e, а в p Si увеличивает N_p. Pd вносит два акцепторных уровня: $\Delta E_1 = \Delta E_c - 0{,}18 \pm 0{,}02$ эВ и $\Delta E_2 = E_v + 0{,}34 \pm 0{,}01$ эВ. После термообработки при 373÷1473 К одновременно с уровнем $E_v = 0{,}34$ появляется уровень $E_v = 0{,}17 \pm 0{,}01$ эВ акцепторного характера.	[758]

1	2	3	4	5
			Максимальная растворимость Pd в Si составляет $2{,}9\cdot10^{16}$ атомов/см³ при 1473 К. D_{Pd} в Si составляет $10^{-7}\div10^{-4}$ см²с⁻¹	
Pd_2Si — Al(Au, Pt, Pd, Ni, Ag, Cu)	НК, ПС, ВК с БШ	ТИ: Pd, $d_{Pd}=50$ нм. О при $T=473\div973$ К. ТИ: Al(Au, Pt, Pd, Ni, Ag, Cu). ЭО или ХО: Au, Pt, Pd, Cu, Ni, Ag. ИР: Pd_2Si	PdSi—НК с $n(p)$Si при $\rho_{Si}\leqslant0{,}02$ Ом·см, Pd_2Si ограничивает миграцию Si $E_{Pd_2Si}=1{,}5\div0{,}1$ эВ. Pd_2Si устойчив до 1073 К, $\rho_{Pd_2Si}\approx40\cdot10^6$ Ом·см. Pd_2Si на плоскости (111) p Si: $\rho_к=3{,}29\times10^2\times\rho_{Si}$ $(0{,}87\pm0{,}13)$ мкОм·см² ($\rho_{Si}=0{,}0001\div0{,}018$ Ом·см). Pd_2Si на плоскости (111) nSi: $\rho_к=7{,}75\cdot10^3\times\rho_{Si}$ $(1{,}37\pm0{,}29)$ мкОм·см² ($\rho_{Si}=0{,}001\div0{,}014$ Ом×см). $\varphi_в=0{,}74$ эВ в системе Pd_2Si	[754, 755, 781, 782, 787, 788]
(Pd—V)—Al(Pd)	ПС	ГИ: сплав Pd—V из W тиглей с покрытием из $(TiCr)B_2$. ЭЛИ, ИПР мишеней. ТИ: Al(Pd)	V—АДС к SiO_2, (Pd—V)—nSi—НК с $\rho_к=(4-3)\cdot10^{-6}$ Ом·см² при $N_D\geqslant(1{,}0\div2{,}5)\times10^{20}$ см⁻³, (Pd—V)—pSi—НК с $\rho_к=(3{,}5\div4{,}7)\cdot10^{-4}$ Ом·см² при $N_A\geqslant0{,}5\times10^{18}$ см⁻³	[377, 794]
(Pd—In)	НК	ИР: сплава Pd—In в среде Ar, $p=(1{,}5\div2)\cdot10^{-2}$ Па, $v_н=3$ нм/с, $T_п\leqslant263$ К	(Pd—In) — высокая износостойкость (в 14 раз выше, чем у Al), АДС, хорошая смачиваемость припоями, малое $\rho_к$	[377]
Cr(Ti)—Pd—Ag—Au	ПС	ТИ: Cr, $d_{Cr}=(3\div5)\cdot10^{-8}$ м, $T_п=373\div473$ К, Pd, $d_{Pd}=(0{,}5\div1)\cdot10^{-6}$ м. ЭО: Ag, Au. О при $T=623$ К. $\tau=1{,}8\cdot10^3$ с	Соединение Cr с Pd—Si—НК, Cr—Pd—АДС к SiO_2 и Si. Ag, Au—ПС, АС	*1
Sn—Pd_1—Ni—Pd_2(Ag, Rh)	ПС	ЭО: Sn на поверхность Si—SiO_2, Pd_1; удаление Sn и Pd с SiO_2. ЭО: Ni на структуру (Sn—Pd), О при $T=1023$ К, $\tau=240$ с в сухом N_2. ЭО: Pd_2, Ag, Rh	Sn(Pd_1)Si—НК, Pd активирует поверхность, ПС, АС	*2
Pd_2Si—Ti—W—Al	ПС	ТИ: Pd, Ti, W, Al, О при $T=573\div673$ К	Pd_2Si—Si—НК, Ti и W—БС между Pd_2Si и Al, препятствует образованию интерметаллидов типа $PdAl_3$. ТС стабилен до 873 К	[757]
PdSi	НК	ЭЛИ: Pd на (100) pSi ($\rho_{Si}=10$ Ом·см). О при $T=523$ К, $\tau=1{,}8\cdot10^3$ с для образования Pd_2Si. Имплантация ионов Xe^+ от $4\cdot10^{14}$ до $3\cdot10^{15}$ см⁻²	Образование PdSi начиналось при облучении ионами Xe^+ на границе Pd_2Si—Si. Отжиг при $570\div670$ К приводит к росту слоя PdSi. $\rho_{PbSi}\approx18$ мкОм·см	[759]
(Cr—Pd)	ПС	ТИ: Cr и Pd, $d_{(Cr-Pd)}=0{,}15\div2{,}0$ мкм	Cr—АДС к SiO_2, $R_{(Cr-Pd)}=0{,}2$ Ом/квадрат. Доращиванием Au или Ag получают ПС с $R=0{,}09\div0{,}12$ Ом/квадрат	*1
Cr—V—Al—Pd—Ni—Au	ПС	ТИ: Cr, V, Al, Pd, Ni, Au	Cr и V—АДС к Si и SiO_2, Al стабилизирует легкоокисляющиеся нижележащие слои и облегчает фотолитографию. Au—ПС, Ni разделяет Au и Al, Pd разделяет Ni и Al для исключения образования интерметаллидов	[759, 781]
Ti(Cr)—Pd—Au	ПС	ТИ: Ti(Cr), Pd, Au, $T=673$ К, $\tau=1{,}8\cdot10^3$ с	Ti(Cr)—АДС к Si и SiO_2, Pd—НК и БС между Ti и Au, Au—ПС, АС	*1
(Pd—W)	НК	ИР; сплав Pd—W, О при $T=573$ К, $\tau=5{,}4\cdot10^3$ с	(Pd—W)—Si—НК с линейными ВАХ. Слои силицидов Pd и W—БС	[778]

Продолжение табл. 6.32

1	2	3	4	5
Os	ВК с БШ	ЭЛИ: Os, $v_н=2$ нм/с, $p=1\cdot10^{-4}$ Па$\cdot d_{Os}=200$ нм. $T=473$ К	Пленки Os на nSi с ориентацией (111) и (100), $\rho_{Si}=0{,}1\div20$ Ом·см имеют $\varphi_в=0{,}790\div0{,}841$ эВ. $\varphi_в$ не зависит от кристаллографической ориентации Si и незначительно увеличивается с увеличением удельного сопротивления Si. Os — низкая адгезия к SiO_2	[792]
Силицид Os	ВК с БШ	ХО: Os на Si осаждается в HF с добавлением HCl и $OsCl_4$. Силицид Os образуется при $T\geqslant T_{комн}$	Фазовый состав пленки силицида Os не определен	
Ru	ВК с БШ	ЭЛИ: Ru, $v_н=2$ нм/с, $p\leqslant1\times10^{-4}$ Па, $d_{Ru}=25$ нм	Пленки Ru на nSi с ориентацией (111) и (100) с $\rho=0{,}1\div20$ Ом·см ($N_D=9\cdot10^{16}\div2{,}3\cdot10^{14}$ см$^{-3}$) имеют $\varphi_в=0{,}813\div0{,}866$ эВ на nSi с ориентацией (111) и $\varphi_в=796\div0{,}867$ эВ на nSi с ориентацией (100). Пленки Ru имеют низкую адгезию к SiO_2, трудно травятся	[760]
Ru	ЛП в Si	Диффузионное насыщение при 1273÷1553 К	Примесь Ru в Si образует акцепторный уровень $E_c=0{,}24\pm0{,}01$ эВ и донорный уровень $E_c=0{,}45\pm0{,}02$ эВ	
Rh	ПС, АС, ВК с БШ	ТИ: $T\approx2303$ К, из W спирали, тигли ThO_2, ZdO_2, сублимация Rh ленты. $v_н=0{,}1\div5{,}0$ нм/с. ЭЛИ: $0{,}1\div10$ нм/с, $p=10^{-4}\div10^{-2}$ Па	Rh—nSi с ориентациями (111), (100) и $\rho_{Si}\approx2\div50$ Ом·см имеют $\varphi_в\approx780\div0{,}847$ эВ; $\rho_{Rh}=4{,}9$ мкОм·см. Пленки Rh трудно травятся, низкая адгезия Rh к SiO_2	[743, 761, 762]
Rh	ЛП в Si	Диффузионное насыщение при 1273÷1523 К	Донорный уровень Rh лежит на $0{,}3\pm\pm0{,}03$ эВ, а акцепторный — на $0{,}55\pm\pm0{,}03$ эВ ниже дна зоны проводимости. D_{Rh} в Si при 1273÷1523 К составляет $10^{-4}\div10^{-6}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$	[763]
RhSi	ВК с БШ	ТИ: Rh, $d_{Rh}=225$ нм. О при $T=273$ К, $\tau=1{,}2\cdot10^3$ с	Rh—nSi с ориентацией (111) имеет $\varphi_в=0{,}70\pm0{,}01$ эВ	[762]
RhSi	ВК с БШ	ЭЛИ: Rh, $d_{Rh}=300$ нм. О при $T=550\div783$ К	Rh—nSi имеет $\varphi_в=0{,}78\pm0{,}03$ эВ, а Rh_3Si_4—nSi—$\varphi_в=0{,}74\pm0{,}02$ эВ (для $\rho_{Si}=50$ Ом$\times$см). Постоянная скорости роста (r) RhSi $r_{RhSi}=r_0\exp(-E/kT)E_{RhSi}=1{,}87\pm0{,}14$ эВ	[761]
Rh_3Si_4	ВК с БШ	ЭЛИ: Rh, $d_{Rh}=300$ нм, О при $T=1178\div1191$ К	Rh_3Si_4 устойчив до 1309 К	[761]
Ti(Zr, Nb, Ta, V)—Rh(Ag, Au, Pt, Ni, PCu)	ПС	ИР: Ti(Zr, Nb, Ta, V). ИР или ТИ: Rh(Ag, Au, Pt, Ni, Cu). О при $T=873$ К	Ti, Zr, Nb, Ta, V—АДС к SiO_2 с низким $\rho_к$	[792]
Ir	ПС	ЭЛИ: Ir $v_н=2$ нм/с, $p=1\times10^5$—$1\cdot10^{-6}$ Па	Ir—АС, устойчив к окислению при повышенных T. Невысокая адгезия Ir к SiO_2, трудно приваривать Au выводы	[764]
IrSi	ВК с БШ	ЭЛИ: Ir, $v_н=2$ нм/с, $p=1\times10^{-6}$ Па, $d_{Ir}=200$ нм. О при $T=573$ К, $\tau=2{,}1\cdot10^4$ с	IrSi—Si—$\varphi_в=0{,}93\pm0{,}03$ эВ. Теплота образования IrSi~69 кДж/моль. Фактор неидеальности ВАХ $n=1{,}02\div1{,}03$	[764]
Ir_2Si_3	ВК с БШ	ЭЛИ: Ir, $v_н=2$ нм/с, $p=1\cdot10^{-6}$ Па, $d_{Ir}=200$ нм, $T=773$ К, $\tau=2{,}1\cdot10^4$с	Ir_2Si_3—Si — $\varphi_в\approx0{,}85$ эВ. Фактор неидеальности ВАХ $n=1{,}03\div1{,}21$ на nSi с ориентацией (111) и (100) и $\rho_{Si}=10$ Ом·см	[765]
$IrSi_3$	ВК с БШ	ЭЛИ: Ir, $v_н=2$ нм/с, $p=1\times10^{-6}$ Па, $d_{Ir}=200$ нм. О при $T=1253$ К, $\tau=2{,}1\cdot10^4$ с	$IrSi_3$—Si ($\rho_{Si}=10$ Ом·см) — $\varphi_в=0{,}91\div0{,}94$ эВ, параметры решетки $IrSi_3$: $a=0{,}426$, $c=0{,}643$ нм, $c/a=1{,}51$, структура гексагональная	[765]
Ag	ПС, АС	ТИ: $T_{исп}=1903$ К, испарители из W, Mo, C. ИР, ЭО: $v_н=1{,}5\div15$ нм/с, $T=373\div673$ К	Ag—ПС, низкая адгезия к Si и SiO_2. В Ag—Si не образуются химические соединения. $D\approx5{,}0\cdot10^{-7}$—$5{,}0\cdot10^{-6}$ см^{2}с$^{-1}$ при 1273÷1553 К	[743, 792*3]

1	2	3	4	5
Ti(Zr, Nb, Ta, Mo, Th, W, V)—Ag	ПС	ЭЛИ или ИР: Ti(Zr, Nb, Ta, Mo, Th, W, V), $d_{Mt}=25$ нм. ТИ и ЭО: Ag, $d_{Ag}\approx 1$ мкм. О при $T>473$ К, но ниже $T_{эвт}$	Ti(Zr, Mo, Nb, Ta, Th, W, V) реагирует с SiO_2 с образованием оксида или силицида металла. Ag—ПС обеспечивает сборочные процессы	[792]
Al—Cr—Ag—Cr — стекло—Cr—Ni	НК	ТИ: Al, Ag, Cr, $T_п=423$ К, $d_{Al}=20$ нм, $d_{Ag}=300$ нм, $d_{Cr}=150$ нм. ВН: стекло «Пирекс», Cr, Ni	Al—АДС к Si и SiO_2; БС между Si и Cr. Ag—ПС образует высокотемпературную эвтетику Ag—Si ($T_{эвт}=1103$ К)	*4
(0,1—0,5) % Ag—(0,1—0,4) % SiMo	ВК с БШ	Вплавление таблетки сплава Ag—Si—Mo в Si	Сплав имеет ТКЛР$=9{,}6\cdot 10^{-6}\div 1{,}04\times$ $\times 10^{-5}$ см/град, хорошо паяется	*5
In—Ag Sn—Ag	НК к n GaAs $p(n)$ GaSb	ХО: Ag, Sn, In. О при $T\approx 673\div 873$ К	$\rho_к=6{,}56\cdot 10^{-3}$ Ом·см$^{-2}$ на GaAs, $\rho_{GaAs}=$ $=1{,}85$ Ом·см	[768]
(Au—Sb)—Ag—Au	НК к Si	ТИ: (Au—Sb), Ag, Au, О при $T=923$ К, $\tau=30$ с	ТС обеспечивает неинжектирующий НК к nSi, $\rho\approx 1\div 3$ Ом·см	[766]
V—Ag	НК	ТИ: V и Ag, $p\simeq 1\cdot 10^{-3}$ Па, $T_п=573$ К	V—БС между Ag и Si	[792]
Fe—Ag(Au, Al, Ni, Pt)	НК, ПС	ТИ: Fe, Ag, $d_{Fe}=25$ нм, $d_{Ag}\approx$ ≈ 250 нм	Fe—АДС и НК к Si, Ag—ПС, АС	*3
(Mo—5—50 % Ni)—Ag	НК, ПС	ИР: (Mo—5—50 % Ni). О при $T=823$ К, $\tau=300$ с. ТИ-$\tau=$ $=300$ с. ТИ, ЭО: Ag	Si—(Mo—5—50 % Ni)—НК за счет образования силицида Ni при вжигании. Ag—ПС	[793]
(NiCr) — (Ni—Cr—Ag)—Ag	НК	ТИ: (Ni—Cr), (Ni—Cr—Ag), Ag; $d_{Ni—Cr}=50\div 100$ нм, $d_{Ni—Cr—Ag}=50\div 100$ нм, $d_{Ag}=$ $=1{,}0\div 1{,}0$ мкм. О при $T=823$ К, $\tau=1{,}8\cdot 10^3$ с	Si—(Ni—Cr) обеспечивает НК, (Ni—Cr—Ag) увеличивает адгезию Ag, Ag—ПС и АС	*6
Ti—Ag—Cr	ПС	ТИ: Ti, Ag, Cr	Ti и Cr—АДС, Ag—БС между Ti и Cr	[767]
Au	ПС, АС, ВК с БШ	ТИ; испарители из W, Mo, C. $v_н=0{,}1\div 5{,}0$ нм/с, $p=1\cdot 10^{-3}$ Па. ИР: $v_н=0{,}1\div 1{,}0$ нм/с, $p\approx 1\times$ $\times 10^{-3}$ Па. ЭЛИ: $v_н=0{,}1\div$ $\div 10$ нм/с, $p=10^{-3}\div 10^{-6}$ Па. ЭО, ХО, осаждение из газовой фазы, $T=573\div 723$ К	Au—ПС, АС, обеспечивает процессы сборки. $\rho_{Au}=2{,}44$ мкОм·см, ТКЛР $=14\times$ $\times 10^{-6}$ град$^{-1}$. Au—Si: $\varphi^n_в=0{,}34$ эВ и $\varphi^n_в=$ $=0{,}81$ эВ. Пленки Au имеют низкую адгезию к Si и SiO_2, образуют интерметаллические соединения Au_2Al, AuAl, Au_5Al_2, Au_4Al	[743, 759, 769, 774, 779]
Au	ЛП в Si	Диффузионное насыщение при 1173÷1473 К	Au—активная примесь в Si, вносит два локализованных энергетических уровня 0,35 и 0,54 эВ. $Д_1=3\cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$ при $T=$ $=1175\div 1373$ К, $Д_2=1{,}94\cdot 10^{-7}$ exp$\times$ $\times(-E_2/KT)$ см^2·с$^{-1}$, где $E_2=0{,}61$ эВ при $T=1173\div 1473$ К. Au в Si уменьшает время рассасывания заряда	[770]
Cr—Au	ПС	ТИ: Cr, Au; $d_{Cr}=45{,}0\div 80{,}0$ нм, $d_{Au}=25\div 230$ нм	Cr—АДС к Si и SiO_2, Au—ПС, АС. При термообработке ($T\approx 520$ К) происходит взаимная диффузия Cr и Au	[773]
Pt—Ta—Au	ПС	ИР: Pt, Ta, Au; $d_{Pt}=20{,}0\div$ $\div 30{,}0$ нм, $d_{Ta}=100$ нм, $d_{Au}\approx$ $\approx 1{,}0$ мкм	Ta—АДС к Si и SiO_2, Pt—БС между Au и Si, Au—ПС, АС. ТС стабилен до 773 К	[775]
Au_1—Al—Au_2	НК	ТИ: Au_1, Al, Au_2; $d_{Au_1}=200\div$ $\div 600$ нм, $T_п>633$ К, $d_{Al}=$ $=50\div 300$ нм, $T_п=573$ К, $d_{Au_2}=$ $=200\div 600$ нм	Au_1 образует НК при образовании эвтектики с Si, слой Al—АДС к SiO_2, Au_2—ПС и облегчает пайку припоями Au—Sn или Au—Sb	[793]
Ta_1(Mo)—Au—Ta_2(Mo)	ПС	ИР: Ta_1, Au, Ta_2; $d_{Ta}\geqslant 20$ нм, $d_{Au}=200\div 300$ нм	Ta_1—БС между Au и Si, ПС. Ta_2 препятствует электромиграции и коррозии. ТС выдерживает $j\approx 5\cdot 10^8$ А/см^2	[793]

1	2	3	4	5
PtSi—Mo(Au—5Pt)—Au	НК	ТИ: Pt; $d_{Pt}=25\div50$ нм. О при $T=973$ К. ИПР: Mo, $d_{Mo}=250$ нм; ИПР: (Au—5Pt), $d_{(Au-Pt)}=50$ нм. ТИ: (Au—5Pt), Au; $d_{Au}=0{,}65$ мкм	PtSi—Si—НК, Mo—БС между Au и Si, (Au—5 % Pt) — АДС к Mo, АДС, ПС, АС обеспечивает подсоединение выводов	[792]
Ni(Mo, W, Zr, Ti, Ta) — Au	НК	ТИ: Ni(Mo, W, Zr, Ti, Ta), Au или ЭО: Au. О при $T=673\div1073$ К	Ni(Mo, W, Zr, Ti, Ta)—АДС к Si и SiO_2, НК к Si за счет силицидов. Au—ПС, АС.	[772]
Mo—(Au—Cr)	ВК с БШ	ТИ: Mo, сплав Au—Cr(Cr—3—10 %); $d_{Mo}=300$ нм, $d_{(Au-Cr)}=500$ нм	Mo—ВК, Cr—АС к Mo, Au—ПС, АС	[793]
(Mo—5—50 % Ni)—Au	НК	ИР: (Mo—5—50 % Ni). О при $T=923\div973$ К, $\tau=300$ с. ТИ, ЭО: Au	Слой силицида Ni обеспечивает НК, Au—ПС, АС, возможность подсоединения выводов	[793]
Ti—Pt—Au	ПС, БВ	ТИ: Ti, Pt, $d_{Ti}=d_{Pt}=50\div100$ нм. ЭО: Au; $d_{Au}=10\div15$ мкм	Ti — адгезия к Si и SiO_2 и низкое $\rho_к$, Pt—БС между Au и Ti, Au—БВ	[769]
Ti—Pt—Au	ОВ	ТИ: Ti и Pt; $d_{Ti}=100$ нм, $d_{Pt}=150$ нм. ЭО: Au; $d_{Au}=12\div13$ мкм	Ti — адгезия к Si и SiO_2, низкое $\rho_к$, Pt—БС между Au и Ti, Au — шариковый вывод	[795]
(Au—Sb)	НК	ВН сплава Au—Sb. О при $T>633$ К	Сплав Au—Sb обеспечивает НК с Si. Содержит 0,1—1 % (по массе) Sb	[771]
(Au—Ge—Ni)	НК с *n* GaAs	ВН: сплава Au—Ge—Ni, соотношение 88 : 12 : 5 % (по массе); $d=500$ нм, $T_п=523$ К, О при $T=723$ К, $\tau=300$ с	При выжигании образуется НК с *n*GaAs ($N_D>10^{14}$ см$^{-3}$), $\rho_к\approx10^{-4}$ Ом·см^2	[777]
Au—Zn	НК с *p* InP	ЭО: Au и Zn. О при $T=748$ К, $\tau=15$ с	При вжигании Au—Zn образует НК с *p*InP с $\rho_к=0{,}1$ Ом·мм^2	[771]

*1 Пат. № 3290127 (США) 1966; *2 Пат. № 3415679 (США), 1968; *3 Пат. № 3365628 (США), 1968; *4 Пат. № 3290565 (США), 1966; *5 Пат. № 3319134 (США), 1967; *6 Пат. № 3702787 (США), 1972.

ТАБЛИЦА 6.33

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ВЫВОДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

условные обозначения те же, что в табл. 6.32

Материал	Область применения	Технология формирования элемента	Свойства	Литература
1	2	3	4	5
Пористый Mo, W, Cr, пропитаный Au, Ag, ПСр—72	Компенсирующая прокладка между кристаллом и корпусом	Спекание порошков Mo, W, Cr при $T \sim 1673$ К. Заполнение пор прокладки припоем, включающим Au, Cu, Ag. Прокладки из Mo или W предварительно металлизируют Au	Прокладка имеет т. к. л. р., близкий к т. к. л. р. Si; $d=0{,}8\div1{,}2$ мм. Уменьшает напряжения в кристалле и повышает долговечность соединений. Пористость 10—30 %, модуль упругости ~98000 МПа	[795]
Перфорированный Mo, пропитанный Pb—Ag	То же	Перфорирование Mo прокладки. Заполнение отверстий припоем Pb—Ag	$d_{Mo}=0{,}05\div0{,}2$ мм; диаметр отверстий $0{,}2\div0{,}8$ мм. Увеличивает толщину паяного шва, повышает устойчивость к многократному циклическому изменению температур	[795]
Au—Ge, Au—Si	Посадка кристалла на корпус	Прокладка припоя помещается между кристаллом и корпусом. Нагрев до $673\div723$ К. Воздействие ультразвука частотой 59 кГц, $\tau=1{,}3\pm0{,}16$ с, $p=0{,}4$ МПа	Высокая надежность контакта. $\rho_к=(1{,}4\div1{,}5)\cdot10^{-7}$—$(8{,}0\div8{,}3)\times10^{-8}$ Ом·м². При легировании фосфором $\rho_к=5\cdot10^{-8}$ Ом·м². Легирование сурьмой ~0,1 % (по массе) дает $\rho_к=3\cdot10^{-8}$ Ом·м²	[796]
Pd —Ag — SiO_2 — органическое связующее	Толстопленочные резисторы, $d=20\div50$ мкм	Нанесение резистивной пасты на подложку. Вжигание. Лазерная подгонка	$R=33$ Ом$\div$1 МОм; $\Delta R=\pm2\div5$ %; $p_{ном}=0{,}3\div0{,}5$ Вт на резистор; ТКС$=200\cdot10^{-6}$ град$^{-1}$	[797]
Au	Выводы проволочные	ЭО наносят слой Au с $d=0{,}8\div1{,}6$ мкм. Термокомпрессия Au проволоки диаметром 30—60 мкм при $573\div773$ К или ультразвуковая сварка при частоте 50 кГц, $p=0{,}35$ МПа, $\tau=1$ с, $T=473\div673$ К	При испытании на отрыв усилие составляет $0{,}09\div0{,}11$ Н для Au—Au и 0,15—0,16 Н для Au—Al. Когезионная прочность Au—Au 0,30 Н	[796]
Au	ОВ	Цианистый щелочной электролит: 2—3 г/л Au; 10—50 г/л цианистого калия; 30—50 г/л углекислого калия. $D_к=0{,}13\div0{,}14$ А/дм²; $D_А=0{,}2$ А/дм²; $T=333\div443$ К	Получают эластичные матовые покрытия высокой чистоты. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, токсичен, используются растворимые аноды	[798]
Au	Корпуса ИМЭ	Цитратный электролит: 1—3 г/л дицианоаурата калия (в пересчете на металл); $90\div110$ г/л лимоннокислого калия; $90\div110$ г/л лимонной кислоты; pH$=3{,}4\div4{,}5$; $T=313\div323$ К; $D_к=1{,}0$ А/дм²; аноды платиновые	Плотные низкопористые покрытия на корпусах ИС. Электролит не содержит токсичных веществ	[799]
Au	Локальное золочение корпусов ИМЭ для посадки кристалла	Фосфатный электролит: 1—100 г/л дицианоаурата калия (в пересчете на металл); 5—500 г/л вторичного фосфата аммония; 5—500 г/л вторичного фосфата калия; pH$=5{,}2\div5{,}8$; $T=343\div348$ К	Низкая пористость, малое контактное сопротивление, невысокая твердость. Применяется для локального золочения	[799]

Продолжение табл. 6.33

1	2	3	4	5
	ТС, корпуса ИМЭ	Железистосинеродистый электролит: 2,65 г/л хлорного золота; 15 г/л железистосинеродистого калия; 15 г/л углекислого натрия; $T=300 \div 307$ К, $D_к \sim 0,1$ А/дм^2	Мелкокристаллические покрытия, обладающие повышенной твердостью и отражающей способностью	[798]
Au	Корпуса ИС, ТС	Этилендиаминовый электролит: 3—5 г/л золота (в виде сульфитного комплекса); 30—90 мл/л этилендиамина (20 %-ный раствор); 10 г/л сернокислого аммония; 10 г/л сернокислого натрия; $D_к=0,8$ А/дм^2, $D_a=0,5$ А/дм^2, $T=313$ К. Скорость вращения катода 0,7 об/с	Блестящее покрытие, имеет хорошую адгезию с основой, твердость составляет 1170 МПа	[800]
Ag	Тонкопленочные ИС	Иммерсионное серебрение: 15—17 г/л серебра; 40—50 г/л железистосинеродистого калия; 45—55 г/л роданистого калия; 4—6 г/л тиосульфата натрия	Плотные коррозионностойкие покрытия	[801]
Ag	Электрические разъемные контакты, отражающие рефлекторы	Цианистый электролит: 20—30 г/л азотнокислого серебра; 20—40 г/л цианистого калия; 20—30 г/л углекислого калия; $T=291 \div 303$ К; $D_к=0,3 \div 1,5$ А/дм^2	Электролит очень токсичен. Низкое контактное сопротивление, хорошая равномерность покрытия	[802]
Ag	Корпуса ИМЭ, устройства СВЧ-диапазона	Железистосинеродистый электролит: 30—40 г/л хлористого серебра; 60—80 г/л железистосинеродистого калия; 30—35 г/л углекислого калия; 150 г/л роданистого калия; $D_к=0,5 \div 1,0$ А/дм^2	Электролит не токсичен, обладает высокой рассеивающей способностью	[803]
Pd	Электрические контакты, ТС	35—45 г/л тетрааминохлорида палладия; 18—25 г/л хлористого аммония; 0,1—0,15 г/л малеинового ангидрита; 5—10 г/л гидроокиси аммония (своб.); pH=8,5÷9,5; $T=291 \div 298$ К; $D_к=2 \div 3$ А/дм^2	Беспористые полублестящие покрытия с твердостью 2150—2450 МПа	—
Pd	Корпуса ИМЭ	30—40 г/л хлористого палладия; 20—40 г/л сернокислого аммония; 80—150 г/л карбамида; 0,3—0,8 г/л сахарина; 0,02—0,03 г/л α, α′-дипиридила	Коррозионностойкие блестящие покрытия с твердостью 3230—3330 МПа. Электролит отличается высокой стабильностью	—

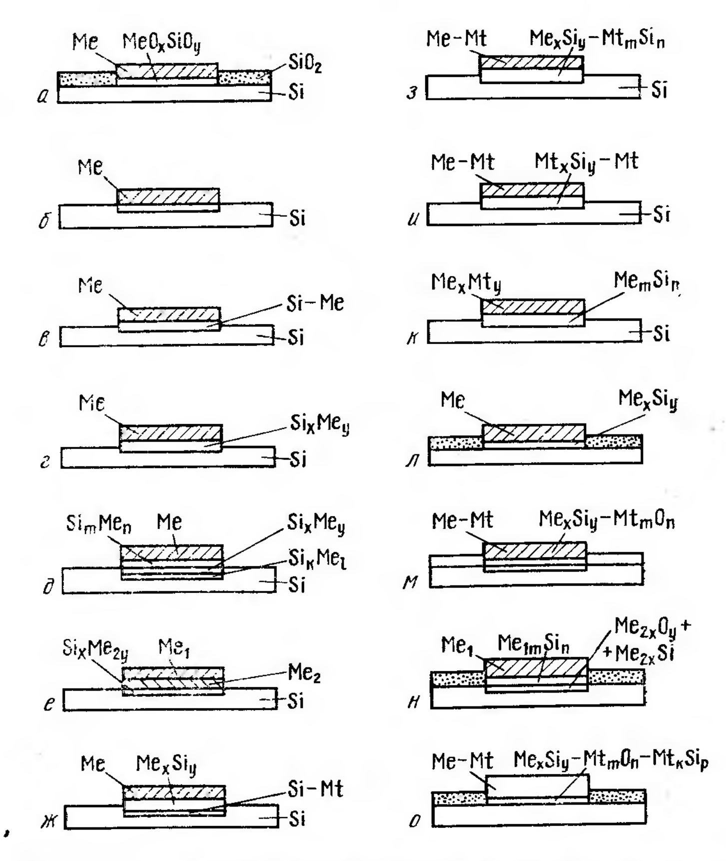


Рис. 6.16. Возможные варианты структур контактов *Me*—Si (*Me* и *Mt* — разнородные металлы):

а — между металлом (*Me*) и Si имеется прослойка диэлектрика; *б* — *Me* не взаимодействует с Si; *в* — *Me* образует твердый раствор с Si; *г* — *Me* образует силицид; *д* — *Me* образует силициды различных порядков; *е* — *Me* нижнего слоя образует силицид; *ж* — *Me* верхнего слоя образует силицид, а нижнего — твердый раствор; *з* — оба компонента сплава образуют силициды; *и* — один компонент сплава образует силицид; *к* — компоненты образуют между собой химическое соединение; *л* — *Me* образует силициды, взаимодействия с пленкой промежуточного диэлектрика; *м* — один компонент сплава образует оксид, а второй — силицид; *н* — нижний слой *Me* образует новый оксидный слой и силицид, а верхний — ПС силицидов; *о* — один *Me* сплава образует оксид и силицид из остаточного слоя оксида, а второй — силицид

Серебряные покрытия широко используют для повышения поверхностной электропроводности токонесущих деталей СВЧ-аппаратуры и уменьшения переходного сопротивления разъемных электрических контактов, изготовления рефлекторов. Они отличаются хорошей термо- и электропроводностью и химической устойчивостью, легко полируются и обладают высокой отражательной способностью.

Недостатком серебряных покрытий является потускнение в сероводородсодержащей среде.

В последние годы появился интерес к использованию палладия для формирования разъемных электрических контактов, корпусов ИС и СВЧ-приборов, создания невыпрямляющих контактов к полупроводникам. Палладиевые покрытия отличаются высокой химической устойчивостью, износостойкостью и твердостью (2200—3700 МПа), низким переходным сопротивлением за счет образования силицидов, хорошей смачиваемостью припоями, допускают термокомпрессионное подсоединение выводов из Au, Al, Pd.

6.9. Жаропрочные конструкционные материалы

Требования, предъявляемые к жаропрочным материалам

Металлы платиновой группы (Pt, Rh, Pd, Ir, Ru), их сплавы и композиционные материалы на их основе представляют особую категорию жаропрочных конструкционных материалов [9 с. 386—390, 396—397; 34; 38 с. 170—172, 202—215]. При нагреве выше 1000 °C эти материалы остаются прочными, пластичными, термо- и коррозионностойкими. Сочетание указанных свойств и высокие температуры плавления позволяют использовать платиновые металлы, их сплавы и композиции в тех случаях, когда другие металлические и неметаллические материалы не выдерживают условий высокотемпературной эксплуатации. Хорошие технологические свойства (обрабатываемость давлением, свариваемость) многих важных в практическом отношении платиновых металлов и сплавов дают возможность изготавливать из этих жаропрочных материалов изделия сложной формы. Выбор металла платиновой группы, состава сплава или композиции на основе платиновых металлов определяется конкретными условиями работы изготавливаемых изделий в интервале температур от 900 до 2200 °C. В табл. 6.34 представлены наиболее распространенные виды изделий, для изготовления которых необходимо использовать жаропрочные конструкционные материалы на базе металлов платиновой группы. Указанные в табл. 6.34 изделия являются металлоемкими штампосварными конструкциями и на их производство в народном хозяйстве используются значительные количества платиновых металлов. Жаропрочность и коррозионная стойкость ряда платиновых металлов и сплавов позволяют также успешно применять их в качестве электронагревателей в печах сопротивления, в виде электродов для термопар и в других ответственных изделиях.

ТАБЛИЦА 6.34

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Изделия и детали	Материалы	Интервал рабочих температур, °C
Аппараты для производства различных видов стеклянных волокон — стеклоплавильные сосуды и фильерные питатели; тигли для варки оптических и других стекол; тигли для выращивания монокристаллов из оксидов, мешалки, контейнеры, капсулы, экраны и т. д.	Pd и сплавы на его основе	900—1500
	Pt и материалы на ее основе	1000—1800
	Rh, Ir, Ru и материалы на их основе	1800—2200

Pt, Rd, Ir и Rh в виде листовых полуфабрикатов, проволоки и изделий выпускаются промышленностью в соответствии с требованиями ГОСТ 13498—79, ГОСТ 13462—79, ГОСТ 13099—67, ГОСТ 13098—67. Рутений по ГОСТ 12343—79 выпускается в виде порошка и возможность изготовления из него отдельных деталей или изделий должна определяться потребителем. Номенклатура жаропрочных сплавов платиновых металлов, предусмотренных ГОСТ 13498—79 ограничена. К этим сплавам можно отнести ПлРд7, ПлРд10, ПлРд15, ПлРд20, ПлРд30, ПлРд40, ПлПд10, ПлПд20; ПлРу10; ПлИ5; ПлИ10, ПлИ30. Практическое применение в качестве жаропрочных материалов обычно имеют сплавы ПлРд7, ПлРд10, ПлРд20 и ПлРд30. Кроме указанных стандартных двухкомпонентных платиновых сплавов, существуют и широко применяются в качестве жаропрочных материалов более сложные (трех-, четырех-, пяти- и шестикомпонентные) сплавы платиновых металлов и золота и слоевые композиции на их основе. Указанные материалы выпускаются по ведомственной технической документации, что в значительной мере связано с многообразием температурных режимов и других факторов (среда, нагрузки и т.д.), определяющих условия эксплуатации изготавливаемых изделий.

Установлено, что основными критериями, определяющими эксплуатационную надежность платиновых сплавов при высоких температурах, являются характеристики жаропрочности (ползучести) в воздушной атмосфере и в силикатном расплаве. Значения этих характеристик (скорости ползучести на установившейся стадии, времени до разрушения и относительного удлинения) сильно зависят от состава платиновых сплавов, равномерности распределения легирующих элементов в микрообъемах этих сплавов, содержания в сплавах примесей неблагородных элементов и от структуры, формируемой в процессе предварительной обработки. Так как платиновые сплавы одного и того же состава в состоянии поставки могут отличаться по химической микронеоднородности, содержанию вредных примесей и структуре, то всегда следует иметь в виду возможность значительных колебаний характеристик жаропрочности и пластичности. Важной особенностью высокотемпературной ползучести ряда платиновых сплавов является их склонность к изменению состава и растраву границ зерна при длительной эксплуатации, что обусловлено преимущественной возгонкой на воздухе или растворением в расплаве стекла того или иного легирующего элемента. Результатом этого может быть снижение пластичности и долговечности платиновых сплавов.

Установлено, что в условиях ползучести под действием растягивающих напряжений скорость возгонки и растворения в силикатном расплаве у платиновых металлов и сплавов выше, чем в ненапряженном состоянии. Большей скорости ползучести соответствуют большие ускорения возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла под действием растягивающих напряжений. Снижение скорости ползучести платиновых сплавов упрочняющим легированием приводит к уменьшению ускорения атмосферной и силикатной коррозии при растяжении и к повышению эксплуатационной надежности. Поэтому важно подходить к оценке жаропрочности платиновых сплавов на основе понимания закономерностей влияния ряда факторов на сопротивление этих материалов высокотемпературной ползучести и разрушению.

Влияние легирования на жаропрочность платиновых сплавов [34; 377 с. 51; 29 с. 284—292, 323—329; 487 с. 252]

Платиновые металлы и материалы на их основе используют в качестве жаропрочных при необычно высоких гомологических температурах, составляющих 0,70—0,95 $T_{пл}$. При таких температурах даже небольшие напряжения, возникающие в отдельных элементах изделий в процессе

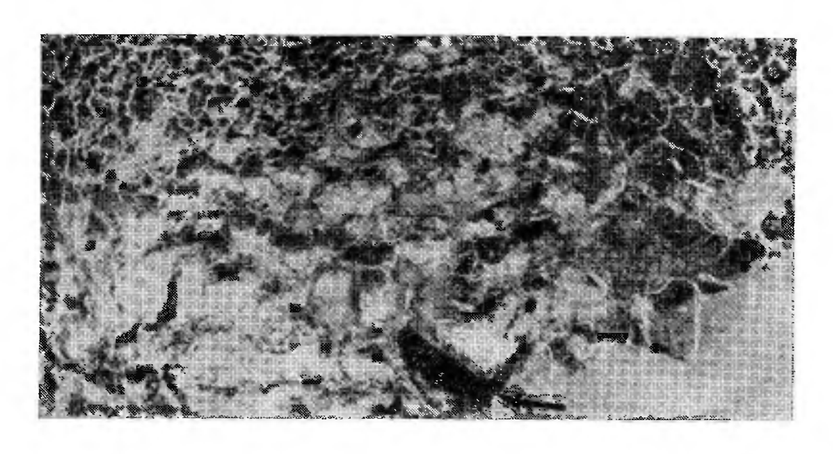


Рис. 6.17. Разрушенный участок изделия из сплава ПлРд10 после эксплуатации при 1400 °С в течение 150 сут (видна «апельсиновая корка», стрелкой указан разрыв). ×2

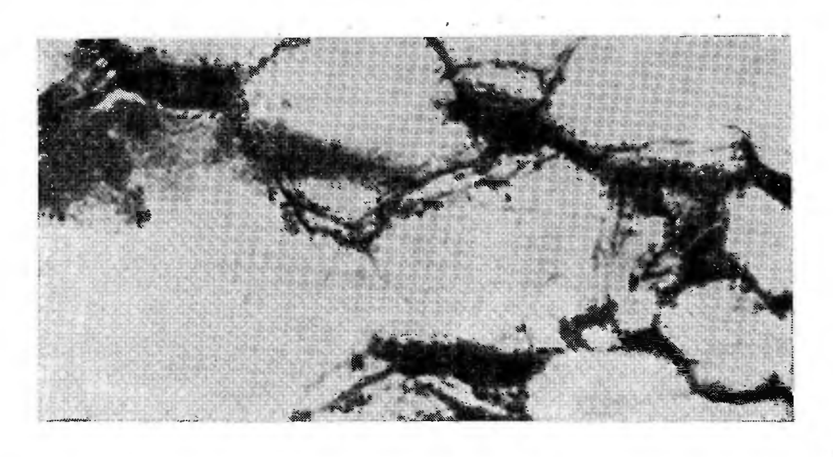


Рис. 6.18. Межкристаллитное разрушение сплава ПлРд10 после эксплуатации при 1400 °С в течение 150 сут. ×300

эксплуатации и соизмеримые с десятыми долями или целыми МПа, могут вызывать высокотемпературную ползучесть и последующее разрушение.

В результате ползучести при 0,70—0,95 $T_{пл}$ происходит деформация деталей из платиновых металлов и материалов на их основе. Поверхность таких деталей напоминает «апельсиновую корку». На рис. 6.17 в качестве примера показана «апельсиновая корка», образование которой связано с развитием межзеренной деформации сплава ПлРд10, а на рис. 6.18 представлен межкристаллитный характер разрушения этого сплава в результате высокотемпературной ползучести. Межзеренной деформации при ползучести может способствовать циклическое изме-

нение температуры. При высокотемпературной эксплуатации изделий из платиновых металлов и сплавов известны случаи как межкристаллитного, так и внутрикристаллитного разрушения. Характер разрушения того или иного материала зависит от его состава, температуры, приложенного напряжения и коррозионного воздействия среды.

Условия эксплуатации изделий исключают, как правило, возможность легировать платиновые сплавы — твердые растворы—неблагородными металлами ввиду сильного окисления последних при нагреве на воздухе или их растворения в расплаве стекла. Поэтому в большинстве случаев применяют сплавы, содержащие металлы платиновой группы и золото.

Наиболее широкое применение имеют сплавы на основе платины. Упрочнение платины при легировании, сохраняющееся при высоких температурах, зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются: температура плавления и модуль упругости легирующего элемента; различие значений атомных радиусов, упругих постоянных и энергии дефекта упаковки металла—основы и легирующего элемента.

Уменьшение энергии дефекта упаковки платины при легировании, обусловленное «химическим» блокированием дислокаций, приводит к снижнию скорости высокотемпературной ползучести согласно уравнению Шерби:

$$\dot{\varepsilon} = A\gamma^m D(\sigma/E)^n,$$

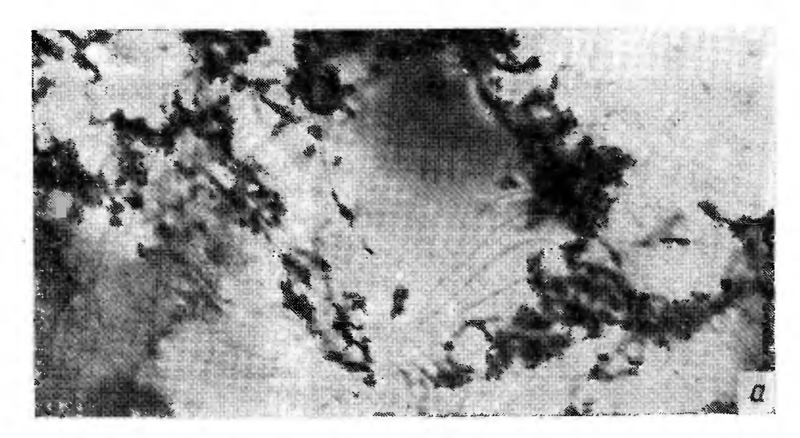
A — постоянная, зависящая от температуры; γ — энергия дефекта упаковки; $n=4{,}7$; $m=2{,}3$.

Уменьшение энергии дефекта упаковки при легировании можно качественно оценить по формируемой прокаткой дислокационной структуре Pt ее сплавов с Pd, Rh, Ir и Ru. Чем менее ярко выражена ячеистая структура и более ярко выражена структура с равномерным распределением дислокаций, тем меньше должно быть значение энергии дефекта упаковки твердого раствора. В табл. 6.35 показано изменение дислокационной структуры и скорости ползучести платины при ее легировании другими металлами платиновой группы. Результаты, характеризующие скорость ползучести сплавов, получены на образцах с размерами рабочей части 40×5×0,5 мм. В качестве примера на рис. 6.19

ТАБЛИЦА 6.35

СКОРОСТЬ ПОЛЗУЧЕСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНЫ И ЕЕ СПЛАВОВ

Металл или сплав	$\dot{\varepsilon}$, %/ч, при $\sigma_{нач}=5$ МПа и 1400 °С	Характеристика дислокационной структуры: вид	размер ячейки, мкм	плотность дислокаций ρ, см$^{-2}$
Pt	72±12	Ячеистая	0,8±0,2	—
Pt—17% (ат.) Pd	51±10	»	0,8±0,2	—
Pt—17% (ат.) Rh	0,43±0,04	Несовершенная ячеистая	0,4±0,1	$(8\pm2)\cdot10^7$
Pt—17% (ат.) Ir	0,29±0,04	Равномерное распределение дислокаций	—	$(12\pm2)\cdot10^7$
Pt—17% (ат.) Ru	0,1±0,01	То же	—	$(17\pm3)\cdot10^7$



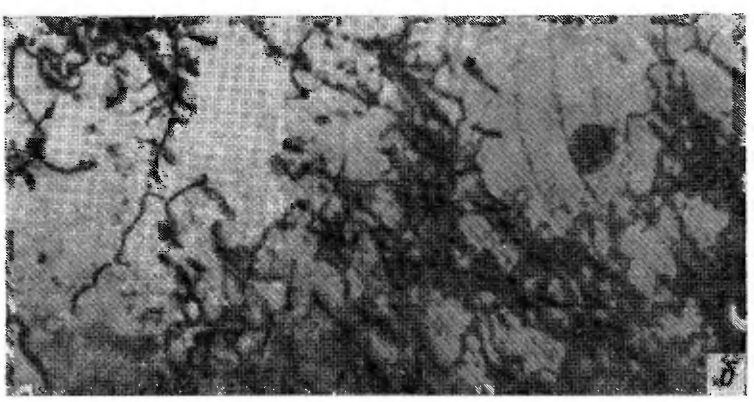


Рис. 6.19. Дислокационная структура после деформации на 6 % сплавов: *а* — Pt—17 % (ат.) Pd. ×48100; *б* — Pt—17 % (ат.) Ru. ×47000

показана дислокационная структура двойных сплавов Pt—Pd и Pt—Ru.

Представленные в табл. 6.35 характеристики дислокационной структуры платины и ее двойных сплавов, сформированной при 6 %-ной деформации прокаткой, позволяют дать сравнительную качественную оценку энергии дефекта упаковки:

$$\gamma_{Pt} \approx \gamma_{Pt-Pd} > \gamma_{Pt-Rh} > \gamma_{Pt-Ir} > \gamma_{Pt-Ru}.$$

Указанному ряду γ платины и ее сплавов соответствует ряд скоростей ползучести:

$$\dot{\varepsilon}_{Pt} \approx \dot{\varepsilon}_{Pt-Pd} > \dot{\varepsilon}_{Pt-Rh} > \dot{\varepsilon}_{Pt-Ir} > \dot{\varepsilon}_{Pt-Ru}.$$

Кроме легирующих элементов, из числа металлов платиновой группы существенное упрочнение твердого раствора на основе платины при $\sim 0{,}8\ T_{пл}$ может вызывать золото. Например, легирование 5 % (ат.) Au снижает скорость ползучести Pt при 1400 °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа с 72 до 12 %/ч.

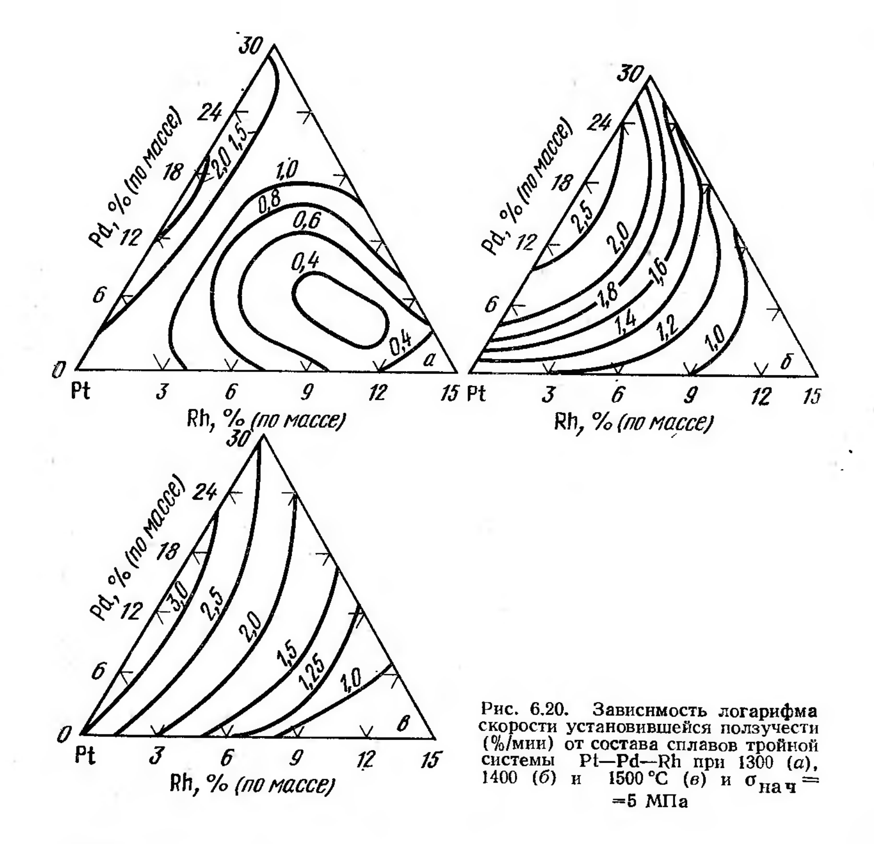


Рис. 6.20. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава сплавов тройной системы Pt—Pd—Rh при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °C (*в*) и $\sigma_{нач}$ = =5 МПа

Эффективность упрочняющего действия легирующего элемента в твердом растворе Pt при высоких гомологических температурах, показанная на примере двойных платиновых сплавов, в полной мере проявляется при испытаниях сплавов многокомпонентных систем (рис. 6.20—6.23).

Скорость ползучести двойных платинородиевых и платинорутениевых сплавов снижается непрерывно по мере повышения концентрации в сплаве Rh или Ru. Скорость ползучести двойных платинопалладиевых сплавов имеет более сложную зависимость от состава, выражающуюся в том, что вначале скорость ползучести возрастает по мере увеличения содержания Pd, а затем начинает уменьшаться.

Отмеченные закономерности изменения скорости ползучести при изменении состава двойных платиновых сплавов в полной мере сохраняются при всех температурах испытания. Скорость ползучести многих сплавов тройных систем ниже, чем сплавов двойных систем Pt—Rh и Pt—Ru и тем более системы Pt—Pd. Особенно сильно снижается скорость ползучести платины при одновременном легировании Rh и Ru. По данным рис. 6.22, можно выделить группу тройных Pt—Pd—Rh сплавов, которые по сопротивлению ползучести не уступают или незначительно уступают известным двойным Pt—Rh сплавам. Например, ряд сплавов Pt, содержащих 5—10 % Rh и более 10—15 % Pd, имеют

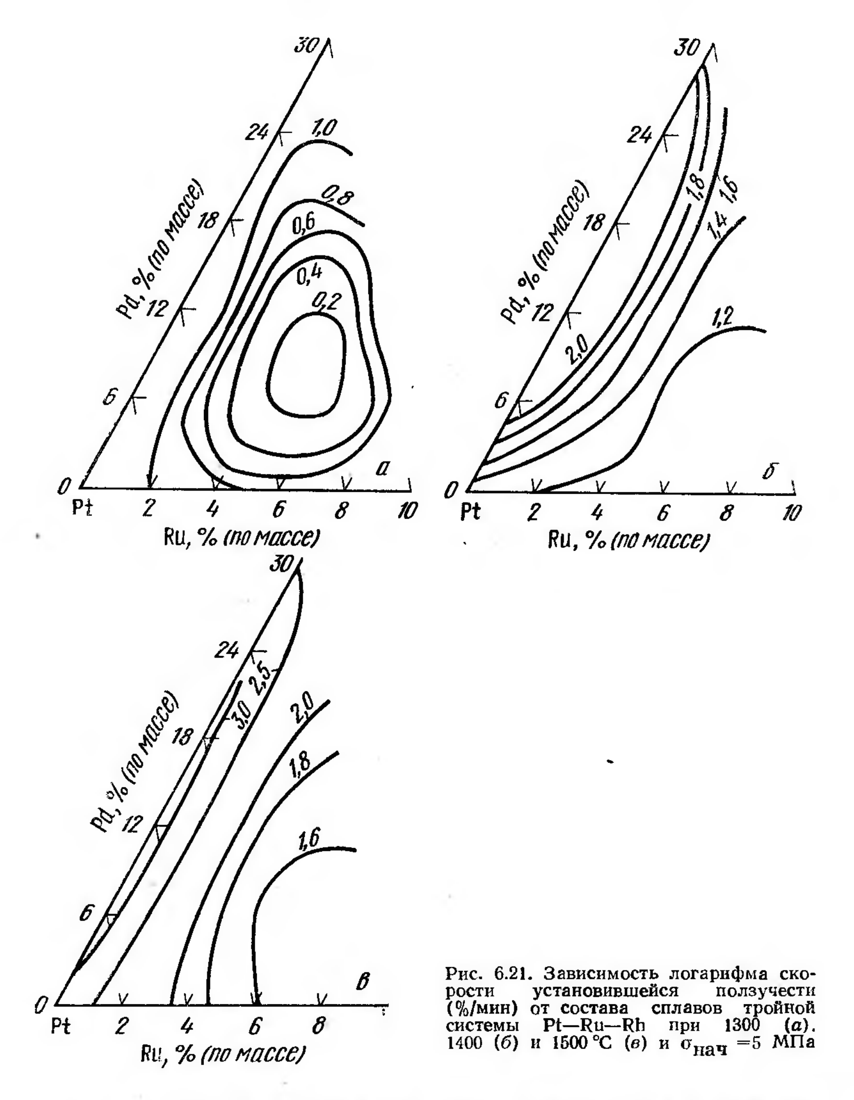


Рис. 6.21. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава сплавов тройной системы Pt—Ru—Rh при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °C (*в*) и $\sigma_{нач}$ =5 МПа

скорость ползучести не выше, чем двойные сплавы Pt с 5—10 % Rh. Следовательно, можно подобрать такую группу тройных платиновых сплавов, которые по сопротивлению ползучести не уступают двойным платинородиевым, выгодно отличаясь от последних меньшей плотностью и пониженной стоимостью за счет использования более дешевого и менее дефицитного Pd.

Из рис. 6.23 следует, что сопротивление ползучести тройных сплавов Pt—Pd—Rh может быть повышено при легировании их Ru. Зависимость логарифма скорости ползучести от состава сплавов системы Pt—Pd—Rh—Ru при 1300, 1400 и 1500 °C и начальном напряжении

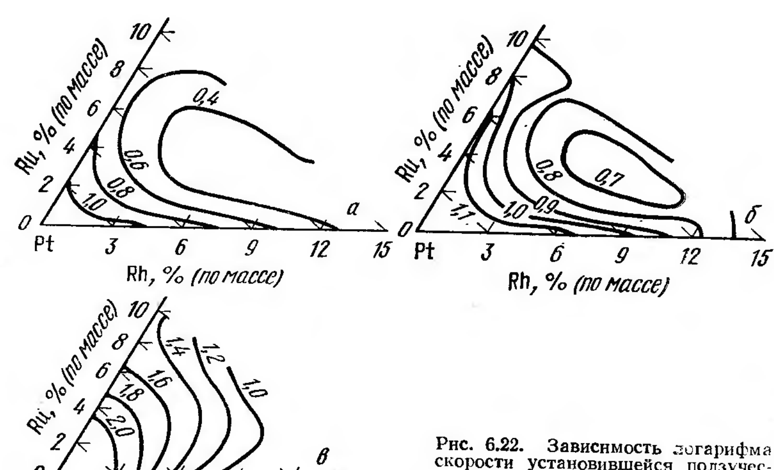


Рис. 6.22. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава сплавов тройной системы Pt—Ru—Rh при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °С (*в*) и $\sigma_{нач}=5$ МПа

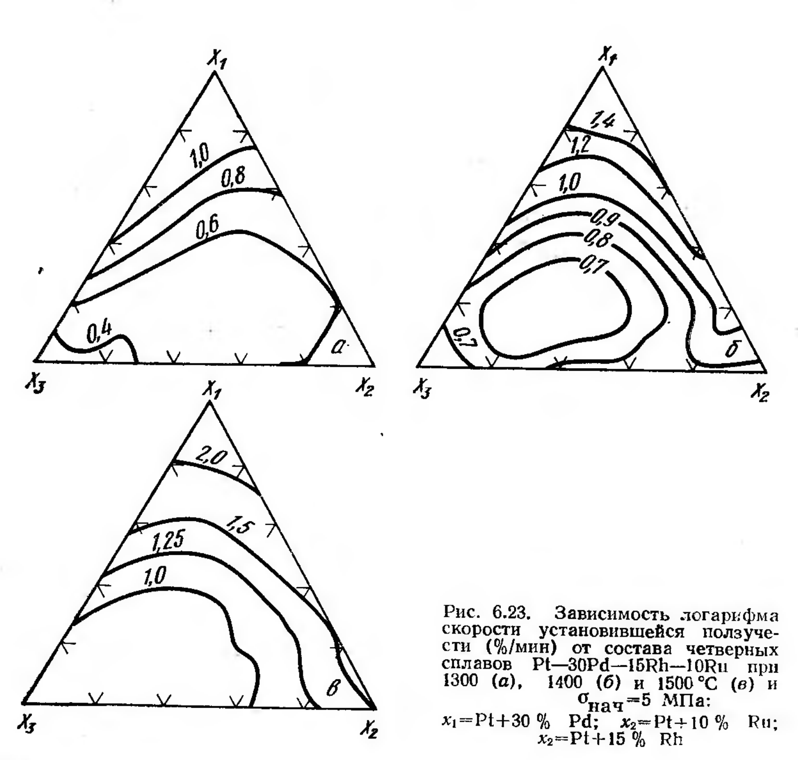


Рис. 6.23. Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести (%/мин) от состава четверных сплавов Pt—30Pd—15Rh—10Ru при 1300 (*а*), 1400 (*б*) и 1500 °С (*в*) и $\sigma_{нач}=5$ МПа:
x_1=Pt+30 % Pd; x_2=Pt+10 % Ru; x_2=Pt+15 % Rh

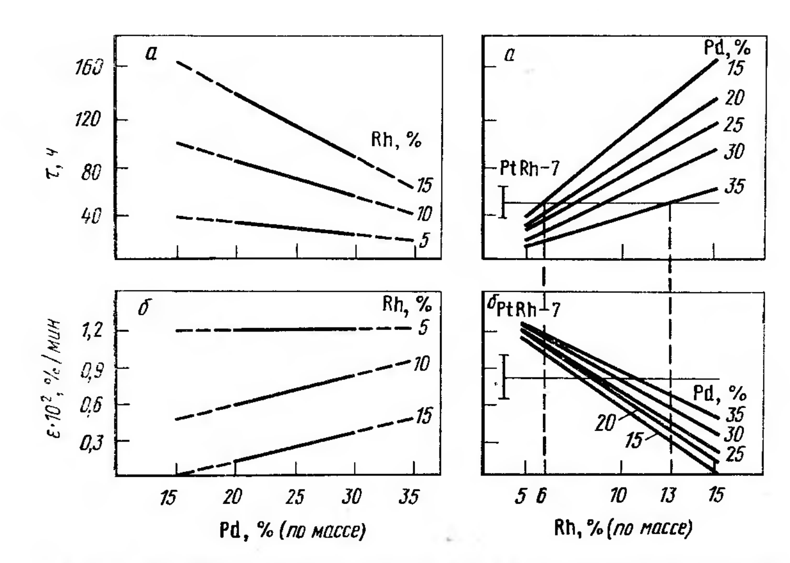


Рис. 6.24. Зависимость времени до разрушения (*а*) и скорости установившейся ползучести (*б*) от содержания Pd и Rh в тройных платиновых сплавах при 1400 °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа

5 МПа показывает, что эти сплавы в общем случае характеризуются повышенным сопротивлением ползучести по сравнению с тройными сплавами Pt—Pd—Rh.

Чем меньше скорость ползучести, тем, как правило, выше значение времени до разрушения. Такая закономерность характерна главным образом для сплавов, имеющих большой запас пластичности, когда относительное удлинение за время ползучести превышает 20—25 %.

На рис. 6.24 представлены графики зависимости характеристик жаропрочности от состава тройных сплавов платины с палладием и родием. Как и следовало ожидать, время до разрушения и скорость ползучести в сильной степени зависят от концентрации родия в тройном сплаве. Существенное влияние концентрации Pd (в пределах 20—30 %) на характеристики жаропрочности тройных сплавов наблюдается лишь при содержании в них 10—15 % Rh. При малом содержании в тройном сплаве Rh (5 %) влияние концентрации палладия на характеристики жаропрочности проявляется очень слабо. Тройные платиновые сплавы, содержащие 15—35 % Pd, при определенной концентрации Rh (8—13 %) имеют практически такие же характеристики жаропрочности, как и двойной дефицитный сплав Pt—7 % Rh. Достаточно близок к этому сплаву по характеристикам жаропрочности сплав Pt—15 % Pd—5 % Rh, что позволяет широко использовать его в промышленности. Тройные сплавы с такой же жаропрочностью, как у сплава Pt—7 % Rh, характеризуются примерным соотношением содержания Pd:Rh=(2,0—3,0):1.

При таком подходе к оценке жаропрочности в качестве основы промышленных сплавов представляют интерес композиции на основе платины с содержанием 25 % Pd и 10 % Rh (ПлПдРд25—10) и с 35 % Pd и 13 % Rh (ПлПдРд35—13). Однако сплавы, содержащие 25—35 % Pd, имеют повышенную склонность к коррозии в условиях ползучести при

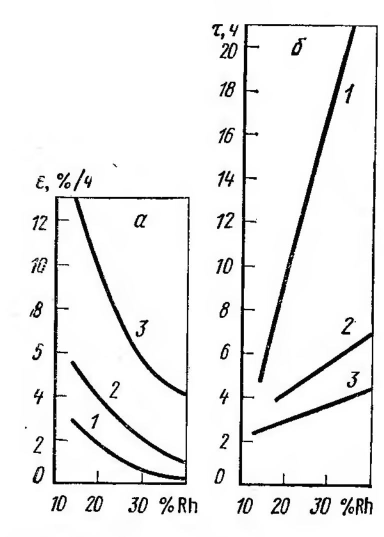


Рис. 6.25. Зависимость скорости ползучести (а) и времени до разрушения (б) сплавов Pt—Rh от содержания Rh при 1500 (1), 1600 (2), 1700 °С (3) и напряжении 10 МПа

1400 °С, что вызывает их ускоренное разрушение. Для торможения процесса разрушения сплавов платины с 25—35 % Pd и Rh необходимо повысить их сопротивление ползучести, что может быть достигнуто при легировании Ru или Ir.

Среди четверных сплавов с рутением заслуживает внимания платиновый сплав, содержащий 25 % Pd, 10 % Rh и 1,0—1,5 % Ru (ПлПдРдРу 25—10—1,5). Этот сплав выгодно отличается от тройного сплава ПлПдРд 25—10 значительно меньшей скоростью ползучести (в 2,5 раза) и увеличенным временем до разрушения при 1400 °С. По характеристикам жаропрочности при 1400 °С и начальном напряжении 5 МПа сплав ПлПдРдРу 25—10—1,5, не уступает известному двойному сплаву ПлРд 7, обладая значительно меньшей плотностью, стоимостью и дефицитностью.

Ниже приведены справочные данные о жаропрочности наиболее известных промышленных сплавов ПлРд7 и ПлРд10 при 1400 °С и $\sigma_{нач}$= =5 МПа

Сплав	$\dot{\varepsilon}$, %/ч	τ до разрушения, ч	δ, %
ПлРд 7	0,6	50	45
ПлРд 10 . . .	0,3	100	40

С увеличением содержания Rh и Ru в четырехкомпонентном платиновом сплаве концентрация Pd может быть повышена до 40—60 % при сохранении характеристик жаропрочности на уровне, соответствующем сплаву ПлРд7.

Легирование тройных сплавов Pt—Pd—Rh Ir приводит практически к таким же результатам, как и легирование Ru: снижается скорость ползучести, увеличивается время до разрушения.

Упрочняющее действие Ru и Ir позволило широко использовать четырехкомпонентные платиновые сплавы в составе многослойных композиционных материалов. Например, характеристики жаропрочности материалов на основе четырехкомпонентных сплавов с двусторонней плакировкой платиной выше, чем у сплава ПлРд7 (при 1400 °С и $\sigma_{нач}$= =5 МПа):

Материал	$\dot{\varepsilon}$, %/ч	τ до разрушения, ч
Пл—ПлПдРдИ — 35 — 13 — 1,0—Пл	0,25	145
Пл—ПлПдРдРу—40—14— 1,5—Пл	0,25	130

Особенно эффективно использование Ru и Ir для легирования сплавов Pt—Rh. На рис. 6.25 показаны характеристики жаропрочности сплавов Pt—Rh при 1500—1700 °С. Введение Ir или Ru в платиновые сплавы с 20—40 % Rh приводит к их сильному упрочнению и расширяет температурную область практического применения до 1750—1800 °С.

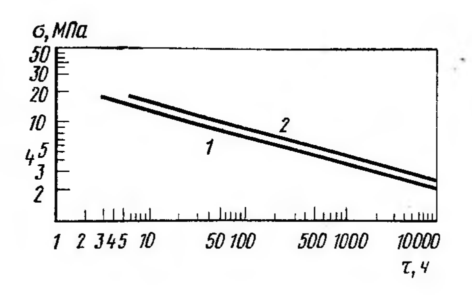


Рис. 6.26. Зависимость времени до разрушения при 1200 °С сплавов ПлРдЗл5—4 (1) и ПлРд10 (2) от начального напряжения

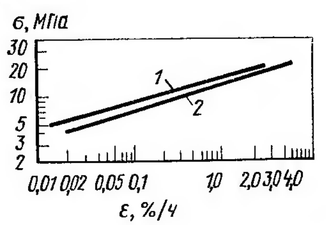


Рис. 6.27. Зависимость скорости ползучести при 1200 °С сплавов ПлРдЗл5—4 (1) и ПлРд10 (2) от начального напряжения

Легирование сплавов Pt—Rh золотом наиболее целесообразно для уменьшения их смачивания силикатными расплавами. При этом концентрации легирующих элементов, как правило, не превышают 5—10%. На рис. 6.26 и 6.27 приведены характеристики жаропрочности сплава ПлРдЗл5—4 и ПлРд10.

Повышение жаропрочности сплавов платиновых металлов может быть также достигнуто при их микролегировании. Введение в сплавы системы Pt—Rh, Pt—Rh—Pd и других микродобавок Ir, Ru и Au способствует стабилизации их структуры, повышению характеристик жаропрочности. Ниже представлены характеристики жаропрочности при 1400 °С и $\sigma_{нач}$=5 МПа сплава системы Pt—Rh—Pd, в который введены микродобавки Ir и Au:

Сплав	$\dot{\varepsilon}$, %/ч	τ, до разрушения, ч	δ, %
ПлРдПд 20—10 . . .	0,20	195	62
ПлРдПдИЗл 20—10 — 0,1—0,1	0,10	275	42

Одним из новых направлений повышения жаропрочности платиновых сплавов является легирование их в небольших количествах (0,05—0,5 %) добавками редких элементов (Zr, Y и др.). Эти добавки после окисления в виде равномерно распределенных дисперсных частиц могут в несколько и даже в десятки раз повышать сопротивление ползучести и разрушению платины и ее сплавов при ~0,8 $T_{пл}$.

Влияние химической микронеоднородности на жаропрочность платиновых сплавов [377 с. 251—253; 818;819]

Химическая микронеоднородность, возникающая в слитке при кристаллизации, сохраняется в листовом полуфабрикате и оказывает существенное влияние на жаропрочность платиновых сплавов при ~0,8 $T_{пл}$.

За показатель химической микронеоднородности слитков принимается разность средних значений концентрации легирующих элементов в центре и на периферии дендритной ячейки. Показатель химической микронеоднородности листовых полуфабрикатов определяется по разности усредненных максимальных и минимальных значений концентрации легирующих элементов. С увеличением показателя химической микронеоднородности скорость ползучести платиновых сплавов возрастает, а время до разрушения уменьшается (рис. 6.28, 6.29). Химическая микронеоднородность свидетельствует о наличии микроучастков, обедненных Rh (в сплавах ПлРд10 и ПлПдРд15—5) и обогащенных Pd (в

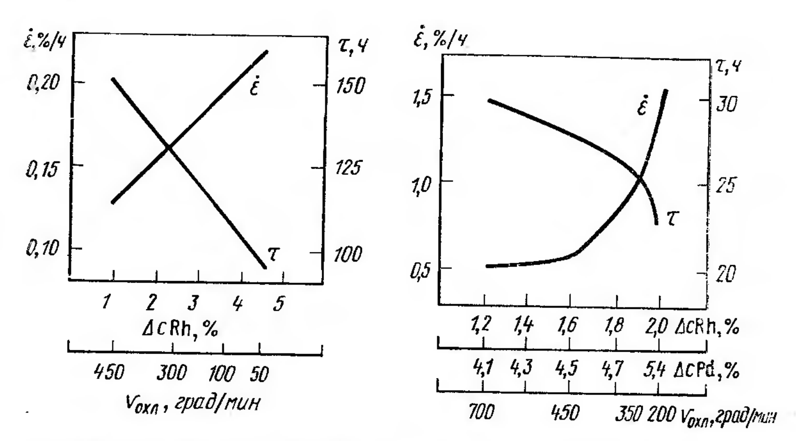


Рис. 6.28. Зависимость скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ и времени до разрушения τ листовых образцов сплава ПлРд10 от показателя химической микронеоднородности (Δc) Rh в 0,5 кг слитках, полученных в интервале кристаллизации при скорости охлаждения от 50 до 450 град/мин ($t_{исп}$ =1400 °С, $\sigma_{нач}$ =5 МПа)

Рис. 6.29. Зависимость скорости ползучести (ε) и времени до разрушения (τ) листовых образцов сплава ПлПдРд15—5 от показателя химической микронеоднородности (Δc) Rh и Pd в 3,0 кг слитках, полученных в интервале кристаллизации при скоростях охлаждения от 200 до 700 град/мин ($t_{исп}$=1400 °С $\sigma_{нач}$ =5 МПа)

сплаве ПлПдРд 15—5). Эти микроучастки являются слабым звеном при испытании сплавов на ползучесть и жаропрочность сплавов в значительной мере определяется жаропрочностью этих участков. С увеличением показателя Δc должна возрастать также диффузионная подвижность атомов, контролирующая высокотемпературную ползучесть. Поэтому с увеличением показателя Δc скорость ползучести сплавов должна возрастать, а время до разрушения уменьшаться. Рассмотренная зависимость жаропрочности от показателя Δc сплавов ПлРд10 и ПлПдРд 15—5 характерна также для сплавов ПлРд7, ПлРд30, ПлПдРдРу 25—15—1,5 и др.

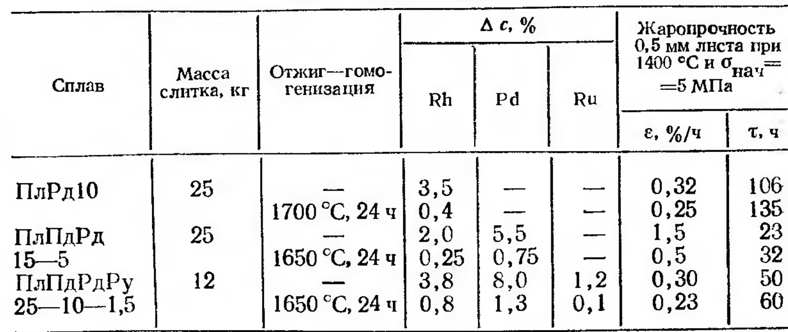
В табл. 6.36 представлены данные о влиянии гомогенизационного отжига на химическую микронеоднородность и жаропрочность платиновых сплавов.

Влияние примесей [377 с. 174—177; 29 с. 337—338].
Влияние примесей на жаропрочность платиновых сплавов зависит от природы примесных элементов, их концентрации и распределения в объеме металла, от характера взаимодействия с основными и легирующими компонентами. Многие химические элементы, которые могут входить в состав платиновых сплавов в виде примесей (в количестве сотых долей процента и менее), образуют с металлами платиновой группы твердые растворы с пониженной температурой плавления (примеси Fe, Ni, Cu и др.) или легкоплавкие и хрупкие составляющие (примеси Pb, Sn, Si, Sb, Bi, P, S, Se, Te, As, Mg, Zn, Ba, Al и др.).

В условиях промышленного производства в платиновых сплавах контролируется содержание 10—12 примесей неблагородных элементов. В табл. 6.37 приведено максимальное содержание примесей, обнаруженных в платиновых сплавах. Видно, что Mg и Fe вносят основной

ТАБЛИЦА 6.36

ХИМИЧЕСКАЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ЖАРОПРОЧНОСТЬ ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ



Сплав	Масса слитка, кг	Отжиг—гомогенизация	Δ c, %			Жаропрочность 0,5 мм листа при 1400 °С и $\sigma_{нач}$= =5 МПа	
			Rh	Pd	Ru	ε, %/ч	τ, ч
ПлРд10	25	—	3,5	—	—	0,32	106
		1700 °С, 24 ч	0,4	—	—	0,25	135
ПлПдРд 15—5	25	—	2,0	5,5	—	1,5	23
		1650 °С, 24 ч	0,25	0,75	—	0,5	32
ПлПдРдРу 25—10—1,5	12	—	3,8	8,0	1,2	0,30	50
		1650 °С, 24 ч	0,8	1,3	0,1	0,23	60

вклад в общее загрязнение платиновых сплавов. Содержание Fe обусловлено, скорее всего, загрязнением сплавов в процессе обработки. Загрязнение платиновых сплавов магнием происходит при плавке в магнезитовых тиглях. Содержание других примесных элементов обычно не превышает тысячных долей процента. Однако в отдельных случаях концентрация рассматриваемых примесей в платиновых сплавах оказывается достаточной для снижения их жаропрочности и разрушения в условиях эксплуатации при высоких температурах. Так как в сплавах платиновых металлов может содержаться ряд примесных элементов, то установить действие на характеристики жаропрочности каждого из них в отдельности весьма трудно. Однако вполне возможно и с практической точки зрения очень важно иметь представление о суммарном действии всех содержащихся примесей на сопротивление ползучести и разрушению того или иного платинового сплава. В качестве примера можно рассмотреть влияние суммы примесей, содержащихся во всевозможных сочетаниях в одних и тех же платиновых сплавах разных плавок, на характеристики их жаропрочности.

Влияние примесных элементов на скорость ползучести ($\dot{\varepsilon}$) и время до разрушения (τ) сплава ПлРд 7 при 1300 и 1400 °С и начальном напряжении 5 МПа показано в табл. 6.38. Аналогичное влияние примесей на характеристики жаропрочных сплавов ПлРд 10, ПлПдРд 15—5 и ПлПдРдРу 25—10—1,5 при 1400 °С и начальном напряжении 5 МПа приведено в табл. 6.39—6.41. Из табл. 6.38 следует, что даже при суммарном содержании вредных примесей менее 0,05 % (плавка № 1) сопротивление ползучести и разрушению сплава ПлРд7 может быть почти в 2 раза ниже, чем в случае, когда те же примеси отсутствуют или имеются только их следы (плавка № 7).

Соответствующее заключение можно сделать по характеристикам жаропрочности различных плавок сплавов ПлРд 10, ПлПдРд 15—5 и ПлПдРдРу25—10—1,5. Рассмотренные примеры показывают, что примеси неблагородных элементов, содержащиеся в промышленных платиновых сплавах, снижают их сопротивление ползучести и разрушению. В то же время данные спектрального анализа платиновых сплавов после их длительного контакта в процессе эксплуатации с расплавом стекла и огнеупорными керамическими материалами показывают возможность перехода неблагородных элементов из силикатных материалов на поверхность или в объем сплавов платиновых металлов. В табл. 6.42

ТАБЛИЦА 6.37

МАКСИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ, %, ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВАХ, ПО ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Сплав	Fe	Mg	Ag	Cu	Ni	Pb	Al	Si	Zn	Sb	Σ
ПлРд7	0,01	0,02	0,003	<0,001	<0,003	<0,003	0,005	<0,002	<0,005	<0,005	0,04
ПлРд10	0,03	0,025	0,012	0,001	<0,003	<0,003	0,006	0,007	<0,005	0,01	0,10
ПлПдРд15—5	0,015	0,02	0,003	0,014	0,003	0,003	0,002	0,003	<0,005	<0,005	0,07
ПлПдРдРу25—10—1,5	0,01	0,01	0,003	0,003	Следы	Следы	0,003	0,002	<0,005	<0,005	0,03

ТАБЛИЦА 6.38

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлРд7 ПРИ 1300 и 1400 °С и $\sigma_{нач}$ =5 МПа

Плавка, №	Содержание элементов в сплаве ПлРд7, % (по массе)										ε, %/ч	τ, ч
	Pt	Rh	Pd	Si	Sb	Fe	Cu	Pb	Al	Mg		
1	93,02	6,92	0,02	0,013	0,007	<0,01	0,0073	0,005	0,002	0,006	0,42/1,14	55/28
2	93,07	6,89	0,02	0,007	0,004	<0,01	—	0,003	<0,002	0,003	0,18/0,96	68/38
3	92,98	6,97	0,02	0,008	0,006	<0,01	0,005	0,004	<0,002	0,013	0,13/0,58	56/40
4	93,00	6,92	0,02	0,01	0,003	<0,01	—	0,001	<0,002	—	0,15/0,55	104/34
5	93,06	6,93	0,02	—	—	<0,01	—	<0,001	<0,002	—	0,20/0,90	86/46
6	93,05	6,93	0,02	—	—	<0,01	0,005	<0,001	<0,002	—	0,20/1,14	85/47
7	93,05	6,91	0,04	—	—	<0,01	—	<0,001	<0,002	—	0,08/0,58	103/54

Примечание. В числителе приведены значения при температуре 1300 °С, в знаменателе — при 1400 °С.

ТАБЛИЦА 6.39

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлРд10 ПРИ 1400 °С и $\sigma_{нач}$ =5 МПа

Плавка №	Содержание элементов в сплаве ПлРд 10, % (по массе)												τ, ч	ε, %/ч	δ, %
	Pt	Rh	Ir	Pd	Ag	Fe	Al	Si	Mg	ΣFe, Al, Si, Mg	Ca	Cu, Ni, Pb, Sb, Zn			
1	89,99	9,98	0,010	0,010	0,001	0,004	<0,002	0,001	0,01	0,015	—	Следы	217	0,122	44,0
2	90,03	9,85	0,018	0,025	0,001	0,005	0,039	0,004	0,033	0,076	—	»	83	0,440	44,5
3	89,35	10,52	0,010	0,018	0,001	0,070	0,025	<0,001	<0,003	0,095	—	»	79	0,350	34,0
4	89,35	10,53	0,010	0,010	0,001	0,060	0,012	0,001	0,024	0,097	—	»	88	0,350	34,0
5	89,96	9,98	0,012	0,010	0,001	0,004	0,028	<0,001	<0,003	0,032	0,030	»	85	0,350	36,0
6	90,01	9,90	0,011	0,011	0,001	0,040	0,035	<0,001	0,030	0,105	0,040	»	71	0,470	42,0
7	89,30	10,58	0,011	0,015	0,001	0,060	0,031	0,001	<0,003	0,092	0,033	»	70	0,290	27,0
8	89,33	10,52	0,009	0,011	0,001	0,070	0,040	<0,001	0,022	0,132	0,024	»	69	0,182	30,0
9	89,66	10,24	0,010	0,010	0,001	0,038	0,022	<0,001	0,016	0,076	0,020	»	97	0,222	43,0

ТАБЛИЦА 6.40

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлПдРд15—5 ПРИ 1400 °С и $\sigma_{нач}$=5 МПа

Плавка №	Содержание элементов в сплаве ПлПдРд 15—5, % (по массе)										τ, ч	ε, %/ч	δ, %
	Pt	Pd	Rh	Ag	Fe	Al	Si	Mg	ΣFe, Al, Si, Mg	Ca	Cu, Pb, Ni, Zn			
1	79,64	15,03	5,30	0,001	<0,01	0,009	0,017	<0,003	0,026	0,011	Следы	20,0	1,3	32,0
2	79,63	15,03	5,30	0,001	<0,01	0,014	<0,002	0,022	0,036	0,011	»	17,00	1,3	29,0
3	79,72	15,16	5,07	0,01	0,040	0,009	0,002	0,003	0,051	<0,001	»	13,0	2,4	39,0

ТАБЛИЦА 6.41

ВЛИЯНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ СПЛАВА ПлПдРдРу25—10—1,5 ПРИ 1400 °С и $\sigma_{нач}$ =5 МПа

Плавка, №	Содержание элементов в сплаве ПлПдРдРу 25—10—1,5, % (по массе)												τ, ч	ε, %/ч	δ, %
	Pt	Rh	Pd	Ru	Ir	Fe	Cu	Al	Si	Mg	ΣFe, Cu, Al, Si	Zn, Ni, Pb, Au			
1	63,72	9,77	25,10	1,39	<0,01	0,010	0,004	<0,002	<0,002	0,003	0,014	Следы	53,0	0,39	31,0
2	63,66	9,87	25,02	1,35	0,01	0,065	0,003	<0,002	0,019	<0,003	0,087	»	28,5	0,43	11,5
3	63,72	9,79	25,06	1,36	0,01	0,013	0,006	0,018	0,019	<0,003	0,056	»	24,0	0,35	10,0
4	63,60	9,74	25,11	1,49	0,01	0,053	0,004	<0,002	<0,002	<0,003	0,057	»	29,0	0,48	16,0
5	63,72	9,76	25,07	1,38	0,01	0,040	0,003	0,018	0,010	0,003	0,066	»	29,0	0,46	12,5

ТАБЛИЦА 6.42

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОГО СПЛАВА ПлПдРдРу25—10—1,5 ПРИ НАГРЕВЕ В КОНТАКТЕ С СИЛИКАТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Элемент	Концентрация примесных элементов, % (по массе)			
	на воздухе	в каолин-глиноземной смеси	в глино-шамотной смеси	в бесще-лочном стекле
Fe	0,01	0,01	0,06	0,015
Cu	0,002	0,002	0,008	0,003
Al	0,001	—	—	0,05
Si	—	—	—	0,05
Mg	0,002	0,002	0,002	0,008

ТАБЛИЦА 6.43

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ 2-ч ОТЖИГА НА ЖАРОПРОЧНОСТЬ СПЛАВА ПлРд10

ε, %	$t_{отж}$, °С	Структура	ε, %/ч	τ, ч
6	1450	Несовершенная	0,61	61
	1550	Совершенная полигонизованная	0,43	77
	1650	Рекристаллизованная	0,53	66
8	1450	Совершенная полигонизованная	0,38	82
	1550	Несовершенная	0,52	67
	1650	Рекристаллизованная	0,47	69

приведены в качестве примера данные спектрального анализа по содержанию некоторых примесных элементов в сплаве ПлПдРдРу25—10—1,5 после 200-ч выдержки образцов этого сплава при 1400 °С на воздухе и в контакте с расплавом стекла и керамическими материалами.

Испытания на ползучесть платиновых сплавов при 1400 °С в воздушной среде после высокотемпературной выдержки в стекле и в контакте с керамикой показывают, что сопротивление ползучести и разрушению после длительного взаимодействия с силикатными материалами может понижаться. Одной из причин этого можно считать загрязнение платиновых сплавов примесями неблагородных элементов. Независимо от источника загрязнения сплавов платиновых металлов (в процессе их изготовления и эксплуатации) примесями неблагородных элементов, последние оказывают вредное влияние на характеристики жаропрочности платиновых сплавов и снижают долговечность изготавливаемых из них изделий.

Влияние режимов деформации и отжига [34 с. 85—90; 487 с. 246—249; 817 с. 88—107]

Режимы деформации и последующего отжига оказывают влияние на структуру и жаропрочность платиновых сплавов при температуре испытания ~0,8 $T_{пл}$. На рис. 6.30—6.32 представлены диаграммы рекристаллизации сплавов ПлРд7, ПлРд10 и ПлПдРдРу25—10—1,5, характеризующие зависимость размера зерна от степени предварительной деформации и температуры отжига. Наибольший размер зерна платиновых сплавов наблюдается после относительно небольших степеней деформации (до 10—20 %) и высоких температур отжига (выше 1300 °С). Режимы деформации и отжига оказывают влияние как на размер зерна, так и на дислокационную структуру платиновых сплавов. После соответствующей деформации и отжига может быть создана дислокационная структура, при которой достигается максимум жаропрочности.

Известен способ субструктурного упрочнения платиновых сплавов, предусматривающий формирование дислокационной структуры в виде сетки полигональных границ. Образование такой структуры возможно в процессе отжига после деформации платиновых сплавов в докритической области. Например, сплав системы Pt—Pd—Rh—Ir с 35 % Pd после определенной степени деформации и последующего отжига имеет совершенную полигонизованную структуру в виде гексагональной сетки дислокаций (рис. 6.33, *а*); после большей степени деформации и отжига сплав имеет рекристаллизованную структуру (рис. 6.33, *б*). Образцы указанного сплава с полигонизованной структурой более жаропрочны, чем образцы с рекристаллизованной структурой после отжига при 1450 °С, 2 ч:

ε, %	Структура	ε, %/ч	τ, ч
9	Полигонизованная	0,12	120
40	Рекристаллизованная	0,17	100

Температура отжига оказывает существенное влияние на характер формируемой структуры и жаропрочность сплава ПлРд10 (табл. 6.43).

Влияние высокотемпературной коррозии на жаропрочность платиновых сплавов [29 с. 243—245; 377 с. 86, 164—166; 817 с. 49—50, 116—124]

Длительная эксплуатация изделий из платиновых сплавов при высокой температуре (0,70—0,95 $T_{пл}$) вызывает их атмосферную и силикатную коррозию и изменение химического состава, что обусловлено возгонкой на воздухе и растворением в расплаве стекла металла-основы и легирующих элементов.

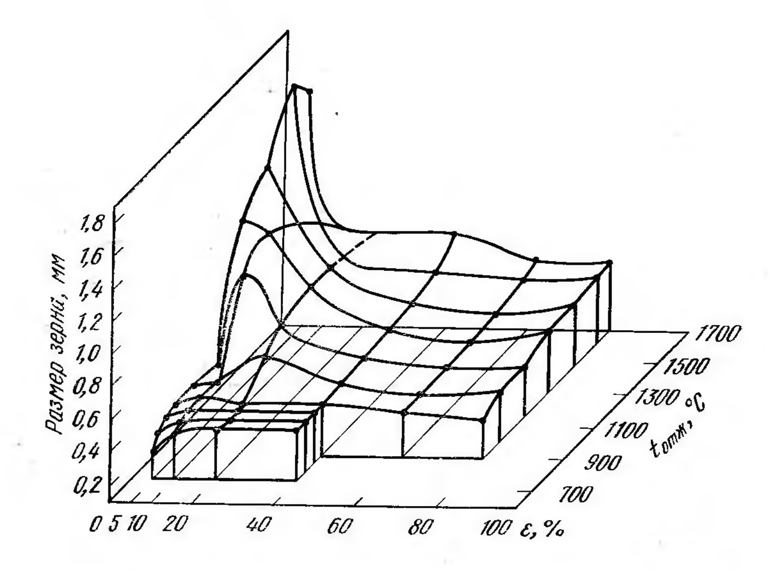


Рис. 6.30. Диаграмма рекристаллизации сплава ПлРд7 ($\tau_{отж}$ 2 ч)

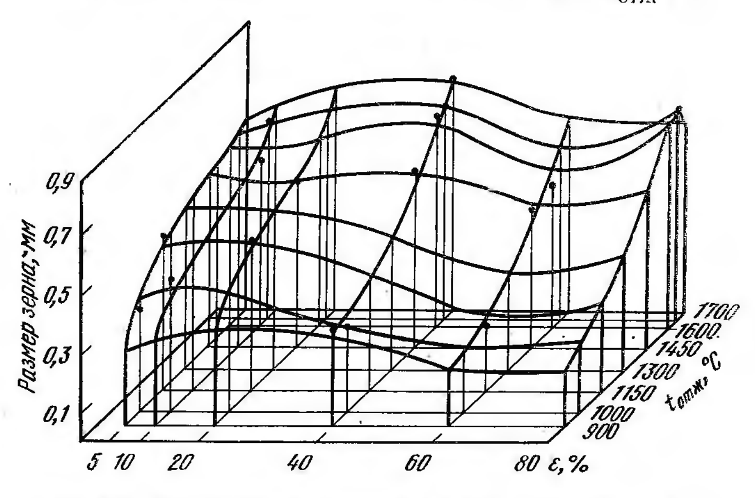


Рис. 6.31. Диаграмма рекристаллизации сплава ПлРд10 ($\tau_{отж}$ 2 ч)

В табл. 6.44, 6.45 и на рис. 6.34—6.37 представлены данные о скоростях общей коррозии платины, палладия и некоторых их сплавов на воздухе и в расплаве стекла при 1400 °C.

Общая коррозия ряда платиновых сплавов, фиксируемая по скорости возгонки на воздухе и скорости растворения в расплаве стекла, в значительной мере отражает склонность этих сплавов к межкристаллитной коррозии, которую можно наблюдать по величине растрава

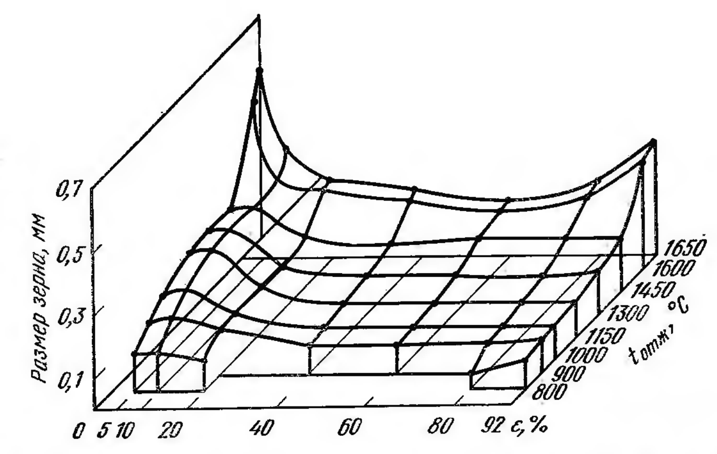
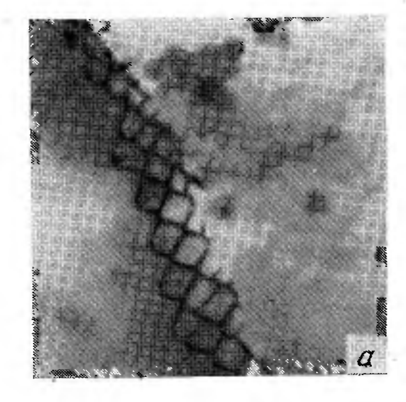


Рис. 6.32. Диаграмма рекристаллизации сплава ПлПдРдРу 25—10—1,5 ($\tau_{отж}$ 2 ч)



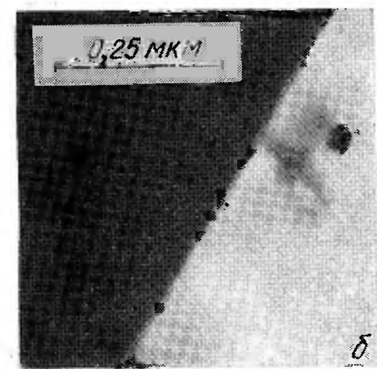


Рис. 6.33. Дислокационная структура сплава системы Pt—Pd—Rh—Ir с 35 % Pd после деформации и отжига:
а — деформация прокаткой на 9 %+отжиг 1450 °C, 2 ч. ×68000; *б* — деформация прокаткой на 40 %+отжиг 1450 °C, 2 ч. ×29000

границ зерен. На рис. 6.38 показана межкристаллитная коррозия на поверхности образцов сплавов ПлРд10, ПлПдРд25—10 и ПлПдРдРу25—10—1,5 после 100-ч нагрева в воздушной атмосфере и в расплаве стекла при 1400 °C.

В табл. 6.46 приведены значения ширины растрава границ зерен на поверхности образцов платины, палладия и их сплавов до и после нагрева в стекле и на воздухе при 1400 °C.

Из представленных данных следует, что в ненапряженном состоянии ($\sigma=0$) Ru (см. табл. 6.44) интенсифицирует атмосферную возгонку платиновых сплавов и не оказывает существенного влияния на растворение их в расплаве стекла; Pd заметно увеличивает склонность платиновых сплавов к растворению в стекле, а при температуре 1400 °C и выше интенсифицирует и возгонку на воздухе. Различная склонность

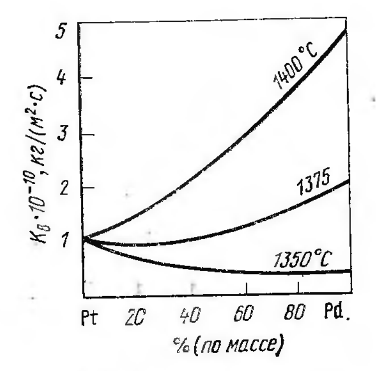


Рис. 6.34. Зависимость скорости возгонки $K_в$ от состава сплавов Pt—Pd

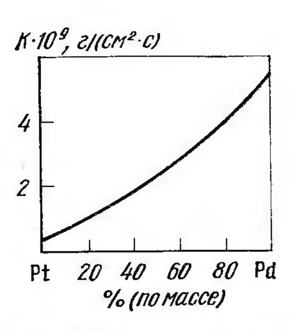


Рис. 6.35. Зависимость растворения K от состава сплавов Pt—Pd в бесщелочном стекле при 1400 °С

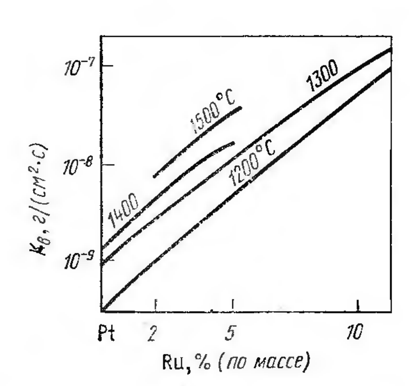


Рис. 6.36. Зависимость скорости возгонки $K_в$ от состава сплавов Pt—Ru при различных температурах

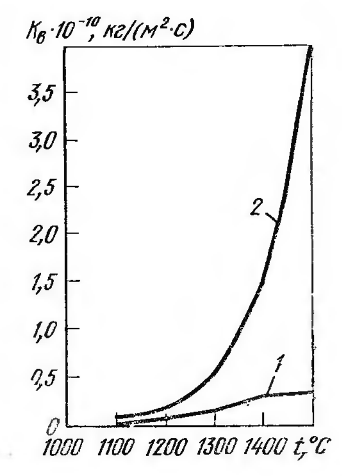


Рис. 6.37. Температурная зависимость скорости возгонки $K_в$ чистотой платины (*1*) и сплава ПлЗл5 (*2*)

платиновых металлов к возгонке в воздушной атмосфере и к растворению в расплаве в значительной степени оказывает влияние на возможное различие жаропрочности металлов и сплавов в этих средах (табл. 6.47).

Развитие процессов возгонки и растворения в расплаве стекла (по данным химического анализа) сопровождается снижением в платиновых сплавах концентрации Pd, Ir и Ru. После 100-ч нагрева в ненапряженном состоянии при 1400 °С на воздухе концентрация Pd в сплавах ПлПд25, ПлПд35, ПлПдРдРу25—10—1,5 и ПлПдРд35—13 понизилась соответственно на 1,0; 2,4; 1,8 и 2,5 %; концентрация Ru в сплаве

Рис. 638. Структура поверхности образцов сплавов ПлРд10 (*а*, *г*), ПлПдРд25—10 (*б*, *д*), ПлПдРдРу 25—10—1,5 (*в*, *е*) после 100-ч нагрева при 1400 °С на воздухе (*а*, *в*, *д*), в расплаве стекла (*б*, *г*, *е*). ×100

ТАБЛИЦА 6.44

АТМОСФЕРНАЯ И СИЛИКАТНАЯ КОРРОЗИЯ Pt, Pd И ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ 1400 °С, $\cdot 10^{-10}$ кг/(м²·с)

Металл или сплав	Скорость возгонки при		Скорость растворения в расплаве стекла при	
	$\sigma=0$	$\sigma_{нач}=5$ МПа	$\sigma=0$	$\sigma_{нач}=5$ МПа
Pt	0,8	36	0,4	4,3
Pd	4,6	192	6,0	16
ПлРд10	0,4	2,5	0,08	0,32
ПлПд25	—	1,7	1,00	5,40
ПлПдРд25—10	0,4	4,2	0,80	7,80
ПлПдРдРу25—10—1,5	4,4	7,2	1,60	5,40
ПлПд35	—	2,8	1,80	7,90
ПлПдРд35—13	0,9	5,6	1,80	13,60

Примечание. При испытании Pt и Pd $\sigma_{нач}=2$ МПа (скорость возгонки), $\sigma_{нач}=2{,}5$ МПа (скорость растворения); при испытании сплавов ПлПд25 и ПлПд35 $\sigma_{нач}=2{,}5$ МПа.

ПлПдРдРу25—10—1,5 — на 0,7 %, а концентрация Ir в сплаве Pt—Pd—Rh—Ir — на 0,5 %.

Возгонка, растворение в стекле и избирательное удаление из платиновых сплавов легирующих элементов — упрочнителей твердого раствора — ухудшает характеристики жаропрочности. Например, предварительный 100-ч нагрев в ненапряженном состоянии на воздухе при 1400 °С сплава ПлПдРдРу25—10—1,5 и сплава системы Pt—Pd—Rh—Ir, вызывая возгонку и уменьшение концентрации Ru и Ir, снижает время до разрушения при последующих испытаниях на ползучесть при 1300—1400 °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа в 1,5—1,7 раза при одновременном уменьшении относительного удлинения на 20—50 % (табл. 6.48).

В связи с этим для практического использования платиновых сплавов, содержащих Pd, Ru и Ir, целесообразно ограничить развитие процессов возгонки и растворения в стекле и их влияние на жаропрочность и соответственно на стойкость сплавов при их длительной эксплуатации. С этой целью можно использовать качественно новое явление, заключающееся в том, что в условиях ползучести платиновых спла-

ТАБЛИЦА 6.45

СИЛИКАТНАЯ КОРРОЗИЯ Pt И ЕЕ СПЛАВОВ С Au

Металл или сплав	τ, ч, при 1200 °С	Скорость растворения, $\cdot 10^{-12}$, кг/(м²·с)	Скорость растворения, $\cdot 10^{-12}$, кг/(м²·с), в стекле компонентов сплава		
			Pt	Au	Rh
Pt	200	1,15	1,15	—	—
ПлЗл5	200	2,14	0,99	1,15	—
ПлРдЗл5—5	200	2,61	0,66	1,88	0,074
ПлРдЗл5—5	400	1,46	0,56	0,86	0,041

ТАБЛИЦА 6.46

МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Металл или сплав	$\tau_{отж}$, ч	Ширина растрава границ зерен		
		до нагрева	после нагрева до 1400 °С в стекле	после нагрева до 1400 °С на воздухе
Pt	35	0,18	0,40	0,39
Pd	35	0,31	3,9	2,5
ПлРд10	100	0,25	0,56	0,70
ПлПд25	70	0,32	0,73	0,55
ПлПдРд25—10	100	0,30	1,26	0,79
ПлПд35	70	0,33	0,92	0,68

Примечание. За исходное состояние (до нагрева) принято отожженное при 1400 °С, 2 ч.

вов их возгонка на воздухе и растворение в расплаве стекла ускоряются; это ускорение тем больше, чем меньше сопротивление сплава ползучести. Например, при 1400 °С растворение платины в расплаве

ТАБЛИЦА 6.47

ХАРАКТЕРИСТИКА ЖАРОПРОЧНОСТИ Pt, Pd И ИХ СПЛАВА ПРИ 1400 °С И $\sigma_{нач}=2{,}5$ МПа

Металл или сплав	ε, %/ч	τ, ч	δ, %	Среда
Pt	0,83	18	23	Воздух
	1,50	10	23	Стекло
Pd	0,57	31	27	Воздух
	0,72	16	19	Стекло
ПлПд25	0,17	82	21	Воздух
	0,23	62	20	Стекло

стекла при ползучести возрастает на порядок, а жаропрочного сплава ПлРд10 — только в три раза. Скорость возгонки этих материалов при ползучести возрастает соответственно на два порядка и в шесть раз.

ТАБЛИЦА 6.48

СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ $\sigma_{нач}=5$ МПа ДО И ПОСЛЕ 100-ч ВЫДЕРЖКИ НА ВОЗДУХЕ ПРИ 1400 °С

Сплав	$t_{исп}$, °С	До выдержки		После выдержки	
		τ, ч	δ, %	τ, ч	δ, %
ПлПдРдРу25—10—1,5	1300	211	9,5	120	8,0
Pt—Pd—Rh—Ir	1300	142	19,0	95	13,0
	1400	55	20,0	34	16,5

ТАБЛИЦА 6.49

СВЯЗЬ СКОРОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ (ПРИ 1400 °C) СО СКОРОСТЬЮ ПОЛЗУЧЕСТИ

Сплав	На воздухе						В расплаве стекла					
	ε, %/ч, при $\sigma_{нач}$ = 5 МПа	Скорость возгонки, $\cdot 10^{-11}$, кг/(м² · с), при		Ускорение возгонки, %			ε, %/ч, при $\sigma_{нач}$ = 5 МПа	Скорость растворения, $\cdot 10^{-11}$, кг/(м² · с), при		Ускорение растворения, %		
				за счет напряжения	за счет легирования					за счет напряжения	за счет легирования	
		$\sigma_{нач}$ = 0	$\sigma_{нач}$ = 5 МПа		$\sigma_{нач}$ = 0	$\sigma_{нач}$ = 5 МПа		$\sigma_{нач}$ = 0	$\sigma_{нач}$ = 5 МПа		$\sigma_{нач}$ = 0	$\sigma_{нач}$ = 5 МПа
ПлРд10	0,2	4,8	25	525	—	—	0,3	0,8	3,2	300	—	—
ПлПдРд25—10	0,8	3,8	42	1005	—5*1	68*1	0,6	7,3	78	980	810*1	2340*1
ПлПдРдРу25—10—1,5	0,2	27	60	122	610*2	43*2	0,2	16	54	240	119*2	—31*2
ПлПдРд35—13	0,5	7,0	56	700	—	—	0,5	18	135	650	—	—
Сплав Pt—Pd—Rh—Ir	0,4	9,0	62	590	28*3	10*3	0,4	20	110	450	10*3	—20*3

*1 Легирование сплава Pt—Rh 25 % Pd.
*2 Легирование сплава Pt—Pd—Rh 1,5 % Ru.
*3 Легирование сплава Pt—Pd—Rh 1,0 % Ir.

Рис. 6.39. Зависимость скорости возгонки $K_в$ сплавов Pt—Rh от их скорости ползучести при 1400 (*а*) и 1700 °C (*б*) и $\sigma_{нач}$ = 5 МПа

Одной из возможных причин ускорения возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла при ползучести может быть нарушение сплошности защитного оксидного слоя на поверхности. Следует также принять во внимание, что при 0,7—0,9 $T_{пл}$ может развиваться диффузионная ползучесть, сопровождающаяся повышением концентрации вакансий на поверхности и соответственно увеличением вероятности отрыва атомов от кристалла. Ускорение возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла при ползучести может быть также следствием повышения плотности дислокаций (выходы дислокаций на поверхность кристалла являются центрами испарения на воздухе и растворения в расплаве стекла).

На рис. 6.39 показано, что при 1400 и 1700 °C с уменьшением скорости ползучести двойных сплавов Pt—Rh скорость возгонки уменьшается. Это снижение скорости возгонки связано только с уменьшением скорости ползучести при увеличении концентрации Rh, так как сам Rh сравнительно мало изменяет показатели возгонки платиновых сплавов в ненапряженном состоянии.

Следовательно, уменьшая скорость ползучести платиновых сплавов за счет упрочняющего легирования, можно снизить развитие коррозии и повысить эксплуатационную стойкость.

Сопоставление данных по скорости ползучести платиновых сплавов с ускорением их возгонки на воздухе и растворения в расплаве стекла при ползучести (табл. 6.49) показывает, что при легировании платинового сплава новым компонентом, уменьшающим или увеличивающим скорость ползучести, соответственно уменьшается или увеличивается показатель ускорения возгонки и растворения в стекломассе при ползучести.

Таким образом, легирование платиновых сплавов Ru или Ir ведет к повышению их жаропрочности и одновременному снижению возгонки на воздухе и скорости растворения в расплаве стекла при ползучести.

6.10. Коррозионностойкие материалы

Применение благородных металлов и их сплавов в качестве материала для лабораторной посуды, принадлежностей и аппаратов для химической промышленности является традиционным. Еще в начале XIX века из платины изготавливали аппараты для выпаривания серной кислоты.

Использование их в этих областях определяется высокой коррозионной стойкостью при комнатной и повышенных температурах, высокой температурой плавления, низким давлением пара, а также хорошей жаропрочностью и обрабатываемостью.

Области применения изделий на основе благородных металлов и условия их работы приведены ниже.

Материалы на основе платины и ее сплавов:

— посуда из платины для химического анализа (чашки, лодочки, тигли, трубки и т. д.); при этом не рекомендуется плавление или нагрев соединений As, B, P, Si, Pb, Sn, Zn, Sb, Se, Te, C, S, нагрев посуды на железных подставках; нельзя производить работу с расплавленными нитратами в присутствии щелочных гидроксидов или карбонатов, проводить опыты с царской водкой или смесями соляной кислоты и окисляющихся веществ, плавку на воздухе щелочей, щелочных оксидов или перекисей, или (в меньшей степени) щелочных гидроксидов, плавку с доступом воздуха цианидов или щелочных хлоридов при высоких температурах (около 1000 °C), длительный нагрев фосфорной кислоты [29]; для повышения формоустойчивости Pt легируют добавками Au, Rh или Ir [264], а также используют спеченный материал, который получают смешением порошка Pt и сотых долей процента тугоплавких оксидов (ZrO_2, Cr_2O_3);

— тигли из плакированных материалов (из окалино- и коррозионностойких сталей с внутренним платиновым покрытием) используют без нагрева выше 900 °C [264];

— тигли из платинооксидоспеченного материала, покрытые с обеих сторон платиной, используют в производстве стекла до 1100 °C [264];

— тигли из платины для производства оптического стекла при температурах 1100—1400 °C [29, 264];

— облицовка и плакировка платиной аппаратов, работающих под давлением (автоклавов) в условиях агрессивной среды при повышенных температурах [264, 822];

— сосуды из платины для компактирования радиоактивных отходов при температурах 1000—1200 °C [264];

— покрытия из платины циркония и его сплавов в атомных реакторах [38];

— фильеры для производства искусственных и синтетических волокон при 100—400 °C в 7 %-ном растворе NaOH и 10 %-ном растворе H_2SO_4 из сплавов Pt — 7,5 % Au, Pt — 25 % Pd, Pt — 10 % Rh, Au — 50 % Pt, Au — 30 % Pt [264, 821].

Материалы на основе металлов платиновой группы:

— тигли для выращивания синтетических кристаллов из расплавов щелочных и щелочноземельных галогенидов или оксидов для изготовления призм для ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, лазерной и мазерной техники; в зависимости от температуры плавления оксидов и вида процесса используют тигли из Pt, Rh, Ir или из сплава Pt—Ir [264, 822];

— реторты и трубы из палладия в аппаратах перегонки плавиковой кислоты [822];

— тигли из иридия для изучения химических реакций при температурах 2000—2300 °C [9];

— покрытия из родия и палладия в прецизионных приборах для измерения физических констант в агрессивных средах [9];

— тигли из сплава Pd—Ag для исследования легкоплавких силикатов при 1250 °C [29];

— лабораторная посуда из серебра в химическом анализе; при этом нельзя производить работу с концентрированными растворами, например бисульфата щелочи; с растворами солей аммония при 20 °C, щелочных цианидов при 20 °C и плавиковой кислоты при 100 °C при достаточном доступе воздуха, а также с расплавами щелочных цианидов; то же самое относится к действию галогенидов и элементарной серы [264];

— автоклавы, дистилляционные аппараты, баки из серебра для содержания агрессивных растворов, паров или газов в химической промышленности; для этой цели применяют как изделия из серебра, так и покрытия; применяют также серебро с добавками 0,15 % Ni для измельчения зерна или 5 % Cd для повышения хлорустойчивости; при рабочей температуре выше 200 °C применяют вкладываемые серебряные обкладки; если требуется высокая термопрочность серебра, то аппараты изготавливают из внутреннеокисленных серебряных материалов [264];

— трубопроводы, нагревательные и охлаждающие элементы — змеевики из серебра для химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах [264]; для трубопроводов применяют также сплав Pallacid (Au—40 Ag—30 Pd), разработанный фирмой «Дегусса», который устойчив при доступе воздуха против действия концентрированной соляной кислоты [264];

— сосуды для хранения дистиллированной воды и бродильные чаны из серебра для приготовления фруктовых соков в пищевой промышленности [264];

— предохранительные мембраны из серебра в резервуарах высокого давления, содержащих агрессивные жидкости и газы при 120 °C [264]; применяют также платину при 450 °C, палладий или сплавы на основе золота (Au—30 Ag, Au—40 Ag—30 Pd) [264];

— пористые фильтры (дозиметры) из серебра для работы в условиях агрессивных жидкостей или газов [264]; применяют также платину и палладий [264].

6.11. Катализаторы

Благородные металлы являются основными, а в некоторых случаях единственными катализаторами многих важнейших промышленных процессов, включая производство высокооктанового бензина путем дегидрогенизации нафтенов, изомеризации и дегидроциклизации парафинов (риформинг), окисления аммиака при получении азотной кислоты, окисления этилена в оксид этилена, разнообразных процессов гидрирования в химической, нефтехимической, медицинской промышленности. Платина и палладий — основные компоненты катализаторов обезвреживания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, отходящих газов предприятий нефтепереработки и нефтехимии, некоторых химических производств. О масштабах использования благородных металлов для производства катализаторов можно судить по приведенным в табл. 6.50 данным [823] о промышленности США за 1978 г.

ТАБЛИЦА 6.50

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ В США В 1978 г.

Процесс	Катализатор	Количество благородного металла, т/год
Обезвреживание выхлопных газов автомобилей	Pt; Pd	Pt12; Pd4
Риформинг	Pt; Pt—Re	Pt3,4
Окисление аммиака при производстве азотной кислоты	Pt—Rh; Pt—Rh—Pd	Pt1,6; Rh0,2; Pd0,1
Окисление этилена в оксид этилена	Ag	Ag126
Гидрирование	Pd; Pt	Pd4,3; Pt0,5

Цифры, приведенные в табл. 6.50, характеризуют только количество катализаторов, производимых в течение года для расширения производства, а также для восполнения потерь эксплуатируемых катализаторов и снижения их активности. Общие количества Pt, Pd, Rh и Ag в работающих катализаторах гораздо больше. Например, по оценкам [823] в процессах гидрирования в промышленности США в 1978 г. применяли катализаторы, на которые было использовано 43,5 т Pd и 5 т Pt. В подобных масштабах эти металлы используются как катализаторы и промышленностью других развитых стран. В меньших количествах для тех же целей применяют Ru, Ir, Au.

Использование благородных металлов в качестве катализаторов рентабельно, несмотря на их высокие цены, так как нет других материалов, обладающих такой же совокупностью каталитических свойств, химической устойчивостью, высокими температурами плавления и кипения.

В процессах дожигания вредных примесей и окисления аммиака платина и ее сплавы с палладием и родием месяцами сохраняют каталитическую активность и механическую прочность в кислородсодержащей среде при температурах до 1170 К. Катализаторы риформинга, содержащие платину, способствуют специфическим превращениям углеводородов при температурах до 720 К и не образуют объемных карбидов, что для других металлов приводит к потере каталитической активности. Серебро является единственным катализатором, позволяющим получать более 70 % оксида этилена в продуктах окисления этилена. Еще более высокая избирательность действия достигнута при гидрировании широкого круга соединений на палладиевых катализаторах. Например, углеводороды с двумя двойными связями (диолефины), которые вызывают осмоление бензина при хранении, могут быть на 99 % прогидрированы в моноолефины, что устраняет осмоление бензина.

Некоторые соединения палладия позволяют в растворе при температуре, близкой к комнатной, с высокими выходами получать ацетальдегид из этилена, винилацетат из этилена и уксусной кислоты, а последняя производится на родиевом катализаторе из метанола и оксида углерода с селективностью 99 %. Для сравнения следует отметить, что на других катализаторах, например кобальтовом, наряду с уксусной кислотой получается ряд побочных продуктов, что затрудняет ее очистку.

Для пара-ортопревращения водорода при температуре жидкого азота рутениевый катализатор в 60 раз более активен, чем оксиды железа или хрома, и позволяет работать с объемной скоростью порядка 10^6 ч$^{-1}$, легко комбинируется с теплообменником [824].

Особенностью платиновых металлов является усиление их каталитического действия при совместном воздействии по сравнению с раздельным или последовательным использованием тех же катализаторов. Это явление, называемое синергизмом, наблюдается как для смесей двух катализаторов, так и для биметаллических катализаторов на одном носителе. Например, со смесью в соотношении 1 : 3 катализаторов рутений на активном угле и палладий на активном угле, содержавших 5 % металла, выход трансдиметилциклогексана при гидрировании о-ксилола при 298 К оказался в 2,5 раза выше, чем над одним рутениевым катализатором, хотя на палладиевом катализаторе при тех же условиях гидрирование вообще не происходило. Действие палладия было объяснено восстановлением на нем промежуточного продукта (1,2-диметилциклогексана), десорбирующегося с рутениевого катализатора [825]. Особенно эффективными являются добавки нескольких процентов платины или родия к палладиевым катализаторам гидрирования [826].

Подробные сведения о реакциях, катализируемых благородными металлами и их соединениями, появившиеся в мировой литературе с 1940 по 1969 г., представлены в справочнике [827].

Формы применения благородных металлов для катализаторов

Известны следующие формы применения металлов:

1) массивный, компактный металл в виде сетки, фольги;

2) губчатый металл, полученный разложением соли соответствующего металла;

3) чернь, получаемая при действии восстановителей на соль металла;

4) коллоидные металлы, получаемые восстановлением солей в присутствии защитных коллоидов;

5) катализаторы на носителях;

6) сплавные скелетные катализаторы, получаемые выщелачиванием более активного компонента (Al, Mg и др.) из сплава.

Массивные, компактные катализаторы получают из металлов; они не требуют предварительной обработки, кроме очистки поверхности химическим путем или прокаливанием, и в таком виде их используют в ряде производств. Это сетки с большой поверхностью, которые используются в основном в реакциях окисления, в электросинтезе в качестве электродов.

В СССР разработан сплав для катализаторных сеток, содержащий Pt, Pd, Rh (ПлПдРд4—3,5), применяющийся наряду с известным сплавом ПлРд7,5.

Впервые Тенар в 1813 г. открыл каталитическое действие Pt, а также Ag и Au при разложении аммиака. Деви обнаружил каталитический эффект Pt при беспламенном горении углеводородов и на этой основе создал свою знаменитую «рудничную лампу Деви».

Губчатая платина была получена Волластоном в 1813 г. разложением NH_4PtCl_6. Доберейнер нашел, что губчатая платина катализирует взаимодействие H_2 и O_2 уже при комнатной температуре, и использовал это свойство для создания своего так называемого гидропневматического огнива.

В настоящее время губчатую платину получают разложением солей Pt или H_2PtCl_6 в токе водорода. Полученный рыхлый серый металл используют для катализирования реакций окисления, гидро- и дегидрогенизации. Активность ее ниже, чем Pt-черни, однако катализатор менее чувствителен к высокой температуре реакции.

Платиновая чернь — наиболее активный катализатор, хотя его активность существенно зависит от природы восстанавливаемой соли и от условий проведения реакции. Восстановление соли при получении катализатора проводится на холоду или при нагревании. Следует иметь в виду, что черни весьма чувствительны к нагреванию (спекаются и теряют активность). Сухое восстановление солей Pt, например, может быть осуществлено в токе водорода при нагревании, однако полученный этим способом катализатор обычно менее активен, чем при мокром способе получения. Мокрый способ состоит в восстановлении растворов солей Pt действием Zn, Mg, гидроксиламином, гидразингидратом, формальдегидом в щелочной среде. Последним методом, известным как метод Лёва, получают наиболее активный катализатор. Так, 50 г H_2PtCl_6 в 50 мл воды смешивают с 70 мл формалина и при охлаждении добавляют раствор 50 г NaOH в 50 мл воды. Хорошо промытый катализатор сушат в эксикаторе над серной кислотой. Pd-чернь получается действием на соли Pd этих же восстановителей, а также формиата натрия.

Катализатор Адамса — коричневый оксид платины — получается сплавлением H_2PtCl_6 с $NaNO_3$ при 500 °C. Массу выщелачивают водой и промывают. Катализатор особенно активен для реакций гидрогенизации. Аналогично получают Pd катализатор.

Pt, Pd и Ru — катализаторы на носителях получают пропиткой раствором соли носителя и восстановлением в токе водорода при нагревании или мокрым путем восстановлением формальдегидом в щелочной среде. В качестве носителей применяют Al_2O_3, уголь, алюмосиликаты, асбест.

По Зелинскому Pt и Pd, нанесенные на асбест, восстанавливают формалином в присутствии полуторного количества NaOH. Широко применяют катализаторы на угле. Катализатор получают пропиткой березового активированного угля раствором соли и востановлением в токе водорода при 100—150 °C. Особенно пригоден для стереоспецифического восстановления бензильных производных (гидрогенолиз C—C связи) катализатор $Pd(OH)_2$ на угле. Зелинский применял для гидрогенолиза C—Cl связи в циклических галоидпроизводных катализатор Pd/Zn, полученный осаждением Pd на Zn. В кислой среде Zn растворяется и служит источником водорода.

Коллоидальные катализаторы получаются восстановлением солей металлов в присутствии защитных коллоидов, препятствующих выпадению мелкораздробленных металлов в осадок. Мелкораздробленные металлы, так называемые катализаторы Бредига, полученные распылением металла в дуговом разряде — малостабильные катализаторы. В качестве защитных коллоидов используют растворы протальбината или лизальбината натрия, выделяемого из яичного белка (катализаторы Пааля), или раствор гуммиарабика (катализатор Скита). Активность катализатора зависит от способа получения и свойств защитного коллоида: чем стабильнее коллоид, тем менее активен катализатор.

Скелетные катализаторы были получены впервые Ренеем в 1924 г. путем выщелачивания сплавов каталитически активного металла с каталитически неактивным металлом, способным частично или полностью удаляться при обработке сплава растворами сильных электролитов. Это главным образом сплавы с Al, Mg, Zn. Сплавы получают обычно сплавлением компонентов или совместным электроосаждением на металлических или графитовых электродах.

Скелетные Pt, Pd, Rh получают выщелачиванием сплавов, содержащих свыше 50 % Al. Полученные катализаторы обладают высокой активностью в анодном окислении водорода и метанола. Скелетную Pt готовят также из сплавов с щелочными металлами. Расплавленный Li при 450 °C реагирует с Pt, образуя фазу Лавеса состава $LiPt_2$. С натрием взаимодействие протекает при 650 °C. После удаления щелочного металла гидролизом получают активный Pt-катализатор. Значительный интерес представляют бинарные скелетные катализаторы.

Металлические катализаторы, обработанные предварительно растворами хирального комплексообразующего органического соединения, например аминокислоты или оксикислоты, так называемого модификатора, приобретают способность проводить реакции, главным образом гидрогенизации C=C и C=O связей в прохиральных соединениях энантиоселективно, т. е. приводить к оптически активным продуктам (P). Реакция протекает через образование хирального комплекса, находящегося на поверхности катализатора *K*, субстрата *S* и модификатора *M*:

$$MK \xrightarrow{S} [MKS] \rightarrow P.$$

Наиболее энантиоселективным катализатором оказался Ni с добавками благородных металлов VIII группы, модифицированный (+)-вин-

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХИРАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Катализатор	Хиральный агент, модификатор	Условия реакции		Субстрат	Оптически активный продукт	
		давление водорода, МПа	t, °C		название	оптический выход, %
Pd-чернь (или комплекс)	Фенилэтиламин	0,1	20	Азлактон	Фенилаланин	40—100
Pd-чернь (или комплекс)	»	0,1	20	Ацетофеноксим	Фенилэтиламин	3,5
(1 % Pd—Ni)/кизельгур	(+)-винная кислота	5,5	110	Метилацетоацетат	Метил-β-оксибутират	90
(1 % Ru—Ni)/кизельгур	То же	5,5	110	То же	То же	90
Ru скелетный	»	10	80	Этилацетоацетат	Этил-β-оксибутират	5

ной кислотой. Гидрогенизация на таком катализаторе, например эфиров ацетоуксусной кислоты или ацетилацетона, протекает с высокой энантиоселективностью, близкой к 100 %. Благородные металлы в чистом виде, например Ru, уступают по энантиоселективности Ni и Cu-катализаторам, хотя и обнаруживают высокую общую активность в гидрировании C=O связи в кетоэфирах и β-дикетонах.

В восстановительном аминолизе азлактонов Pd-катализатор проявляет высокую энантиоселективность. Некоторые наиболее характерные данные приведены в табл. 6.51.

Применение металлических катализаторов в производстве многообразно.

Производство серной кислоты — окисление SO_2 в SO_2 — осуществляется путем применения тонкоизмельченной Pt, Pt/асбест или Pt, нанесенный на другие носители (силикагель, $MgSO_4$). Относительная активность катализаторов в окислении SO_2 убывает в ряду Pt>Ir>Pd.

Окисление аммиака осуществляется на Pt сетках или фольге. Окисление высших парафинов — на OsO_4.

В общем в реакциях окисления металлы VIII группы не находят широкого применения и в ряде случаев заменяются более дешевыми и активными катализаторами.

Гораздо большее значение благородные металлы VIII группы имеют в процессах гидрирования — дегидрирования.

Применение Pt, Pd и других металлов для дегидрогенизации циклических углеводородов (реакции, открытой Зелинским) позволило обогащать нефтяные фракции ароматическими углеводородами.

Зелинский открыл также, что Pt и Pd являются активными катализаторами гидрогенизации олефиновой связи и ароматических угле-

водородов при 150 °С в паровой и жидкой фазах. Повышение температуры до 250—300 °С усиливает обратный процесс — дегидрогенизацию. Реакция характеризуется тем, что сразу отщепляются три молекулы H_2, а молекула, например, циклогексана превращается в бензол. Оказалось, что этой реакции на Pt, Pd и других металлах VIII группы подвергаются только 6-членные цикланы, что позволило А. А. Баландину в рамках созданной им «мультиплетной теории катализа» сформулировать принципы структурного и энергетического соответствия в гетерогенном катализе.

По А. А. Баландину, каталитическая активность металлов VIII группы в гидро- и дегидрогенизации 6-членных циклических углеводородов связывается с геометрическими факторами — соответствием параметров кристаллической решетки металла межатомным расстояниям в реагирующей молекуле органического соединения. Наиболее наглядной моделью служит дегидрогенизация молекулы циклогексана, плоско располагающаяся на грани (111) кристалла Pt, содержащей 6 атомов металла. Только металлы с решеткой типа $A1$ и со следующими параметрами, нм, способны к этой реакции: Pt — 0,27746; Pd — 0,27511; Ir — 0,2714; Rh — 0,26901; Os — 0,26754; 0,27354; Ru — 0,26502; 0,27058.

Ag и Au имеют параметры кристаллической решетки, далеко превосходящие указанные, поэтому они не являются катализаторами превращения цикланов. Помимо геометрических, важны и энергетические факторы, связывающие каталитическую активность металлов с величинами энергий связей, например металл — углерод, металл — водород и металл — кислород в случае реакции органических молекул, содержащих реагирующие атомы: C, H, и O.

Согласно А. А. Баландину между катализатором и реакцией существует и энергетическое соответствие. Например, для реакции дегидрогенизации этилового спирта на Pt

Pt

CH_3 — C — O / H; H H → CH_3 — C = O / H; H — H

Pt

энергетический барьер E реакции изобразится секущей на так называемых вулканообразных кривых в координатах $E—q$, где q — адсорбционный потенциал катализатора, равный сумме энергий связей реагирующих атомов с катализатором: $q = Q_{Pt-C} + Q_{Pt-O} + 2Q_{Pt-H}$. Зная величины энергий связей, можно теоретически вычислить энергетический барьер реакции, а отсюда и энергию активации $\varepsilon = -3/4\,E$, и таким образом предсказать оптимальный катализатор для данной реакции. На основании этих данных теоретически рассчитывают, например, последовательность насыщения связей C=C, C=O, C=N, содержащихся в данной молекуле на Pt-, Pd-, Ru-металлических катализаторах. Большое число экспериментальных данных в области гидрогенизационного катализа на металлах подтверждает теоретические расчеты. Кроме того, на основе мультиплетной теории были предприняты исследования установить связь каталитической активности металлических катализаторов, учитывая характеристики объемных соединений, например теплоты сублимации металлов. Так, оказалось, что зависимость активности металлов в реакции гидрирования олефинов, разложения муравьиной кислоты и других реакциях от теплот сублимации описывается также «вулканообразной кривой».

Закономерности связи каталитической активности металлов с их электронным строением и энергетическими характеристиками промежуточных каталитических комплексов установлены для ряда каталитических систем.

Каталитическая активность металлов сопоставлена с их электронным строением, с недостроенностью d-электронной оболочки. Оказалось, что каталитическую активность в реакциях гидро- и дегидрогенизации проявляют металлы, содержащие 2—4 несвязанных электрона в заполняющихся d-подуровнях и 1—2 — в s-подуровнях: Ru$4d^75s^1$; Rh$4d^85s^1$; Pd$4d^{10}5s^0 \rightleftarrows 4d^95s^1$; Os$5d^66s^2$; Ir$5d^76s^2$; Pt$5d^96s^1$.

Увеличение d-вакансий в электронной оболочке металла должно повышать прочность адсорбционных связей, а следовательно, и каталитическую активность. Так, при гидрогенолизе этана каталитическая активность растет от Pd к Rh и Ru и от Pt к Ir и Os. В реакциях с участием водорода (гидрогенизация, дейтерообмен) удельная каталитическая активность растет с заполнением d-подуровня, достигая максимума при почти полном заполнении, а затем резко падает. Например, при добавлении в бинарных сплавах Ag или Au к Pt, Pd постепенно заполняются d-подуровни и при содержании 60 % Ag (Au) каталитическая активность становится минимальной.

Теоретически наиболее обоснованным методом, подтверждающим прямое участие d-электронов, должен быть катализ на сплавах металлов VIII группы с металлами I группы: Ag, Au (и Cu). Эти металлы образуют твердые растворы без существенного изменения параметров кристаллической решетки, поэтому изменение каталитической активности при введении, например, Ag в Pd можно отнести целиком за счет заполнения d-подуровня в Pd. В ряде случаев наблюдаемая зависимость каталитической активности от состава сплава отвечает теоретически ожидаемой. Так, при реакциях на Pd—Ag сплавах, включающих водород, энергия активации остается постоянной, резко увеличиваясь при достижении содержания Ag, отвечающего заполнению d-подуровня в Pd. Однако в некоторых случаях, например при гидрогенизации ацетилена, такой связи не прослеживается.

Мембранные катализаторы

Типы мембранных катализаторов. Мембранный катализатор отличается от других катализаторов тем, что сочетает каталитическую активность с избирательной проницаемостью для одного из участников ускоряемой реакции. Например, реакции с присоединением водорода (гидрирование, гидродеалкилирование и др.) могут быть проведены с более высокой скоростью и селективностью за счет подачи водорода не в смеси с другим реагентом, а через мембранный катализатор. Реакции с выделением водорода (дегидрирование, дегидроциклизация и др.) ускоряются благодаря удалению образующегося водорода через катализатор. Проницаемыми для водорода мембранными катализаторами являются палладий и некоторые сплавы на его основе*[1]. Мембранным катализатором, проницаемым для кислорода, может служить серебро, каталитически активное в отношении реакций окисления.

Мембранные катализаторы делятся на два типа, к одному из которых принадлежат вещества, обладающие как избирательной газопроницаемостью, так и каталитической активностью. Другой тип мембранных катализаторов составляют системы, в которых функцию избирательной газопроницаемости выполняет один компонент, а каталитиче-

*[1] Пат. № 4132660 (США), 1979.

скую активность обеспечивает другой компонент [829]. В более общем случае [830] используется третий компонент, являющийся механически прочным каркасом этой системы. Мембранные катализаторы, состоящие из нескольких слоев, называют композитными. К композитным мембранным катализаторам принадлежат: трехслойная система (металлокерамический лист, слой кремнийорганического полимера, пленка палладия или сплава на его основе*[1], пятислойная система (с обеих поверхностей находятся пленки палладия или его сплава, нанесенные на слои полимера, покрывающие металлокерамический лист).

Композитные мембранные катализаторы, проницаемые для водорода, содержат в сотни раз меньше благородного металла на единицу поверхности, чем мембранные катализаторы в виде фольги из палладиевого сплава, и имеют более высокую механическую прочность. Но однослойные мембранные катализаторы в виде фольги или трубки более термостойки, устойчивы в химически агрессивных средах и менее сложны в изготовлении.

В табл. 6.52 указаны реакции, осуществленные на проницаемых для водорода катализаторах из палладия и его сплавов, чаще всего в виде фольги или тонкостенных трубок.

Композитный мембранный катализатор, проницаемый для водорода*[1], был приготовлен из медного или никелевого металлокерамического листа толщиной 0,2—1,0 мм, покрытого слоем полимера на основе полидиметилсилоксанового каучука толщиной 0,2—0,5 мм, который вулканизировали при 293 К в течение 2 сут. После 4-ч вакуумирования при 343 К на слой полимера в вакууме возгоняли пленку палладия или сплава палладия эффективной толщиной 0,01—0,1 мкм. Лист катализатора разделял реактор из нержавеющей стали на две камеры. В камеру, к которой был обращен металлокерамический лист, подавали водород, а в камеру с пленкой палладия или палладиевого сплава — пары гидрируемого вещества, например циклопентадиена при температурах 366—423 К. Достигалось полное превращение циклопентадиена в смесь из 92 % циклопентена (мономера синтетического каучука) и 8 % циклопентана. Аналогичные результаты были получены [858] на мембранном катализаторе в виде фольги из палладиевого сплава, содержавшей на единицу поверхности в 100 раз больше драгоценных металлов, чем композитный мембранный катализатор.

Зависимость каталитических свойств сплавов на основе палладия от их состава и термообработки. Бинарные сплавы Pd с Ni, Rh, Ru, Ag, Pt, полученные в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом, после отжига в вакууме при 1273 К и проката в фольгу толщиной 0,1 мм испытывали на каталитическую активность в отношении дегидрирования циклогексана [29, 828, 850]. С увеличением содержания второго компонента каталитическая активность всех упомянутых сплавов, кроме сплавов с Ag, проходит через максимум. Более активными, чем Pd, оказались, в частности, сплавы с 5—6 % (по массе) Ni и 6—9 % (по массе) Ru, а сплавы Pd—Ag — менее активными, чем Pd. Ниже даны для некоторых из этих сплавов температуры, соответствующие 33 %-ной глубине дегидрирования циклогексана:

Состав катализатора, % (по массе)	*T*, К	Состав катализатора, % (по массе)	*T*, К	Состав катализатора, % (по массе)	*T*, К
Pd	593	Pd—0,1Pt	630	Pd—20Ag	630
Pd—5Ni	528	Pd—0,5Pt	545	Pd—40Ag	695
Pd—10Ni	620	Pd—1,5Pt	555	Pd—50Ag	705

*[1] Пат. № 4132660 (США). 1979.

МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗ ПАЛЛАДИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Состав катализатора, % (по массе)	Реакция	Температура реакции, К	Литература
Pd	Гидрирование этилена	423	[828]
Pd	Гидрирование хинона	375	[832]
Pd	H_2-D_2-обмен, гидрирование этилена	423—573	[833]
Pd	Гидрирование этилена	293—448	[834]
Pd—35Ag	То же	327	[835]
Pd	Гидрирование ацетилена	373—413	[836]
Pd—23Ag *	Гидрирование циклогексена	343—473	[837]
Pd—25Ag	Сопряжение дегидрирования этана и окисления водорода	725	*1
Pd, Pd—5Ni, Pd—10Ni, Pd—20Ag, Pd—40Ag, Pd—50Ag	Дегидрирование циклогексана	473—760	[828]
Pd—23Ag	Дегидрирование циклогексана в циклогексен	398	[838]
Pd—5,5Ni	Дегидрирование 2-метилбутена-1	402—560	[839]
Pd—10Rh	То же	413—758	[839]
Pd—5,5Ni	Дегидроциклизация н-гексана, н-гептана и н-октана	700—860	[840]
Pd—10Rh	Дегидроциклизация н-гептана	673—820	[840]
Pd—23Ag; Pd—60Au	Изомеризация бутена-1 и трансбутена-2	573—603	[841]
Pd	Сопряжение дегидрирования циклогексана и деметилирования о-ксилола	703	[842]
Pd; Pd—20Ag	Сопряжение дегидрирования трансбутена-2 с гидродеметилированием толуола или с гидрированием бензола	653—713	[843]
Pd—25Ag	Гидрирование изопрена в 2-метилбутен-1, гексадиена-2,4 и гексадиена-1,5 в гексен, стирола в этилбензол, акролеина в пропионовый альдегид, метилвинилкетона в метилэтилкетон	523	[844]
Pd—25Ag	Дегидрирование циклогексанола с образованием циклогексанона и фенола	625	[844]

Состав катализатора, % (по массе)	Реакция	Температура реакции, К	Литература
Pd—5,5Ni; Pd—10Rh	Гидродеалкилирование толуола	743—870	[29]
Pd—23Ag **	Гидрирование бутена-1 и циклогексена	383	[845]
Pd—5,5Ni; Pd—10Rh; Pd—10Ru	Дегидрирование изопентана в изопрен и изопентен	743—870	*2
Pd—25Ag	Дегидрирование н-бутана преимущественно в бутен-1 и изобутана в изобутен	603	*3
Pd—5,5Ni	Гидродеалкилирование этилбензола с образованием толуола и бензола	800—870	[846]
Pd—5Ru	Дегидроциклизация н-гексана	608—848	[847]
Pd—5Ni; Pd—5; 15Mo; Pd—5Re	Гидродеалкилирование α- и β-метилнафталинов, 1,3-; 1,4-; 1,5-; 1,6-; 2,3-; 2,6-диметилнафталинов	733—873	[848]
Pd—25Ag	Гидрирование бутадиена-1,3 и бутена-1 в бутан, метилметакрилата в метилизобутират, ди-трет.-бутилэтилена в ди-трет.-бутилэтан	298—573	[849]
Pd—Ru (4,5; 5; 6; 7; 7,5; 8,5; 9)	Дегидрирование циклогексана	623	[850, 851]
Pd—5,9Ni	Гидрирование бензола в циклогексан и циклогексен	373—473	[852, 853]
Pd; Pd—10Ru	Гидрирование хинона	403	[853]
Pd—5,9Ni	Сопряжение дегидроциклизации ундекана с гидродеметилированием диметилнафталина	860	[854]
Pd—6Ni	Дегидрирование изоамиленов	600—753	[855]
Pd—2Al	Перемещение двойной связи в пентене-1	508—608	[856]
Pd—15Mo	Дегидроциклизация н-гексана	700—788	[856]
Pd—5Re	Дегидроциклизация н-гептана	822—878	[856]
Pd—Rh (7; 10; 15; 20)	Дегидрирование циклогексана	400—780	[857]
Pd—2Mo	Гидродеалкилирование толуола	753—859	*4, 5
Pd—Ru (4,36; 9,78)	Гидрирование циклопентадиена	300—395	[858]

Состав катализатора, % (по массе)	Реакция	Температура реакции, К	Литература
Pd—Rh (2; 5)	Гидрирование циклопентадиена	371—511	[858]
Pd—5Ni	Гидрирование фурана, 2,3-дигидрофурана и сильвана	325—573	[859, 860]
Pd—5Ni	Гидрирование фурфурола	373—523	[861]
Pd—5,9Ni	Сопряжение дегидрогенизации изоамиленов с гидродеметилированием толуола или окислением водорода	723	[862]
Pd—5W—1Ru	Дегидрирование 2-метилбутена-1	573—771	*5
Pd—5W—1Ru	Дегидроциклизация н-гептана	723—863	*5
Pd—5Re	Дегидроциклизация н-гептана и н-октана	773—873	*5
Pd—W (5; 10; 15)	Дегидрирование 2-метилбутена-1	818	*5
Pd—10Rh	Гидродеалкилирование толуола и о-ксилола	758—823	*6
Pd—5Ni	Гидрирование фурфурилового спирта	373—500	[863]
Pd—5,5Ni	Гидрирование 2-метилнафтохинона-1,4 в растворе уксусного ангидрида с этерификацией образующегося 2-метилнафтогидрохинона-1,4 в 2-метил-1,4-диацетоксинафталин	405—408	[864]
Pd—2; 15Mo	Гидрирование бензола	370—518	*7
Pd—4,36Ru	Гидрирование циклооктадиена-1,5	303—339	*8
Pd—Ru (2; 5; 10)	Дегидрирование циклогексана	603—713	*9
Pd—5Ru	Дегидроциклизация н-гексана	738—848	*9
Pd—5Ti; Pd—7; 15Rh	Дегидрирование циклогександиола-1,2	503—773	[865]
Pd—Cu (37; 39; 42)	То же	523—673	[866]
Pd—5,9Ni **	Дегидрирование и гидрирование циклогексена	433—574	[867]
Pd	Гидрирование бутадиена	323—373	[868]
Pd—5,5NiPd—Ru (6; 8; 10)	Дегидрирование изопропилового спирта	473	[869]
Pd—10Ru	Сопряжение дегидрирования изопропилового спирта и гидрирования циклопентадиена	493	[870]

Состав катализатора, % (по массе)	Реакция	Температура реакции, К	Литература
Pd—10Ru; Pd—Rh (2; 5; 10)	Дегидрирование циклогексана	623	[871, 872]
Pd—5,9Ni	Гидрирование ацетилена	373—453	[873]
Pd—5,9Ni	Гидрирование этилена	293—463	[874]
Pd—9,8Ru	Гидрирование циклопентадиена	343—393	[875]
Pd—Ru (6; 10)	Гидрирование нитробензола	303—473	[876]
Pd—15Rh	Гидрирование нафталина в тетралин	353—423	[877]
Pd	Гидрирование этилена	373	[878]

* На реакционную поверхность нанесен слой золота.
** На гидрирующую поверхность нанесен слой золота толщиной 25 мкм.
*[1] Пат. № 3290406 (США), 1967; *[2] Пат. № 3562346 (США), 1971; *[3] Пат. № 3702876 (США), 1971; *[4] Пат. № 3799889 (США), 1974; *[5] Пат. № 3865891 (США), 1975; *[6] Пат. № 3876555 (США), 1975; *[7] Пат. № 3931345 (США), 1976; *[8] Пат. № 3949011 (США), 1976; *[9] Пат. № 4026958 (США), 1977.

Каталитическая активность тем выше, чем ниже указанная температура. Каталитическая активность сплавов Pd—Ru и Pd—Rh увеличивается после термообработки на воздухе при 923 К, а затем в водороде при 523 К по сравнению с аналогичными обработками при 523 К. Электронно-микроскопическим исследованием выявлено увеличение шероховатости поверхности сплавов после высокотемпературной обработки. Изучение состава поверхностного слоя толщиной 200—500 нм фольги из сплава Pd—Ru и Pd—Rh методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило установить [871, 872, 879], что при обработке на воздухе при 673—773 К возникают оксиды металлов, но соотношение концентраций металлов в поверхностном слое остается близким к среднему по объему сплава. Последнее имело место и после 14-ч обработки сплавов парами бензола при 623 К. Но если при той же температуре сплав контактирует с парами циклогексана, который подвергается дегидрированию, то поверхностный слой сплава постепенно обогащается Ru или Rh. Для сплава Pd—5 Pd за 21 ч контакта с парами циклогексана содержание Rh в поверхностном слое достигло 29 % (по массе) и при этом превращение циклогексана в бензол постепенно возросло до 96 %.

Выдерживание палладия или его сплава в инертном газе при температуре 973 К и быстрое охлаждение (закалка) повышают каталитическую активность для ряда реакций [29]. На незакаленной фольге из сплава Pd—5 Ni выход бензола при гидродеметилировании толуола при 841 К был равен 13 %, а после закалки фольги увеличился до 36 %. На фольге из сплава Pd—10 Rh при 783 К выход ароматических углеводородов при дегидроциклизации н-гептана возрос от 29 до 69 % в результате закалки катализатора. Это позволяет повысить эффективность мембранных катализаторов в виде фольги или тонкостенных трубок из палладиевых сплавов.

Преимущества гидрогенизации водородом, поступающим через мембранный катализатор по сравнению с подачей его вместе с гидрируемым веществом. При обычно используемом в промышленности способе подачи водорода в смеси с гидрируемым соединением эти два вещества конкурируют при адсорбции на поверхности катализатора, что уменьшает скорость реакции. Такой способ подачи водорода не позволяет поддерживать на всей длине слоя катализатора постоянную и низкую концентрацию адсорбированного водорода, что необходимо для получения ценных продуктов неполного гидрирования, которые термодинамически неустойчивы в присутствии избытка водорода. Для гидрирования в жидкой фазе скорость поступления водорода к поверхности катализатора определяется его растворимостью и коэффициентом диффузии в жидкости.

Все эти ограничения снимаются при подаче водорода через мембранный катализатор, вдоль другой поверхности которого поступает гидрируемое вещество [829]. Концентрация водорода на гидрирующей поверхности мембранного катализатора может регулироваться в известных пределах независимо от концентрации гидрируемого вещества путем изменения парциального давления водорода в зоне его подачи. При этих условиях в зоне гидрирования равновесие газообразного и адсорбированного вещества не устанавливается. Например, при одинаковом давлении водорода в зоне гидрирования бензола на внешней поверхности трубки из сплава Pd—5,9 Ni скорость гидрирования оказалась разной при подаче водорода с парами бензола и через стенку трубки [852]. Поддержание низкой концентрации адсорбированного водорода на всей поверхности мембранного катализатора дает возможность остановить гидрирование на стадии получения продукта неполного гидрирования. На трубке из того же сплава ацетилен гидрируется в этилен без образования продукта полного гидрирования — этана [873]. При переносе водорода через фольгу из сплава Pd—9,8 Ru гидрирование циклопентадиена в циклопентен идет с вдвое меньшим выходом продукта полного гидрирования (циклопентана), чем при подаче водорода в смеси с углеводородом [880]. Повышение селективности является одним из важнейших технико-экономических преимуществ мембранных катализаторов гидрогенизации перед обычными.

Скорость переноса водорода через мембранные катализаторы из палладиевых сплавов в сотни раз выше, чем через воду или органические жидкости, в среде которых ведется гидрирование во многих процессах производства витаминов, лекарств, химических реактивов. Это обусловлено тем, что растворимость водорода в палладии и его сплавах в 10^4—10^5 раз больше, чем в жидкостях, а коэффициент диффузии — только в 100 раз меньше.

Производительность единицы поверхности палладиевого сплава, через который на поверхность выступает водород в высокоактивном атомарном состоянии, выше производительности, наблюдаемой при подаче на тот же сплав смеси гидрируемого вещества с водородом. Выход циклопентена при гидрировании циклопентадиена на фольге из сплава Pd—10 Ru на 10 % увеличивается при переходе к подаче водорода через катализатор [870].

Повышение выхода и селективности реакций с выделением водорода за счет его удаления через мембранный катализатор. Многие промышленно важные реакции идут с выделением водорода, повышение давление которого уменьшает скорость процесса и вызывает вредные побочные реакции. Удаление водорода, образующегося при дегидрировании изоамиленов, через мембранный катализатор из сплава Pd—5,9 Ni позволяет в полтора раза увеличить выход мономера синтетического каучука — изопрена по сравнению с достигаемым на лучших промышленных катализаторах при более высокой температуре. На мембранном катализаторе не обнаружены побочные продукты (пиперилен, цикло-

пентадиен), образующиеся на промышленном катализаторе. Эти результаты были воспроизведены в укрупненных реакторах с мембранными катализаторами на Стерлитамакском опытно-промышленном нефтехимическом заводе [855].

Пирокатехин в настоящее время получают с выходом 80 % дегидрированием циклогександиола-1,2, который при этом частично превращается в побочный продукт — фенол. На мембранном катализаторе из сплава Pd—15 Rh выход пирокатехина составляет 95 % и фенола не образуется.

Преимущества мембранных катализаторов перед обычными в реакциях с выделением водорода обусловлены тем, что отщепляемые от реагирующих молекул атомы водорода могут сразу проникать в палладиевый сплав. Так как концентрация водорода у другой поверхности мембранного катализатора поддерживается низкой путем подачи газа-носителя, то происходит перенос атомарного водорода из зоны реакции его образования. Таким образом устраняются термодинамические и кинетические ограничения реакции с выделением водорода и подавляются побочные процессы, для которых необходима определенная концентрация водорода на поверхности катализатора.

Явление сопряжения реакций на мембранном катализаторе. Указанные в двух предыдущих разделах преимущества мембранных катализаторов усиливаются при одновременном проведении на одной поверхности мембранного катализатора реакции с выделением водорода, а на другой — реакции с его присоединением. Такое сопряжение реакций на мембранном катализаторе было обнаружено и описано в работе[1], а также в работе [843]. От известного ранее сопряжения реакций дегидрирования и гидрирования, идущих в одной фазе, сопряжение реакций на мембранных катализаторах выгодно отличается тем, что не образуется смесь из всех компонентов обеих реакций.

На мембранном катализаторе осуществляются следующие виды сопряжения [829, 881]:

1. Энергетическое — за счет переноса тепла экзотермической реакции присоединения водорода через обладающий высокой теплопроводностью катализатор к его поверхности, на которой осуществляется эндотермическая реакция с отщеплением водорода.

2. Термодинамическое — увеличение глубины протекания как реакции с выделением водорода, так и реакции с присоединением водорода в результате переноса образующегося при первой реакции водорода через мембранный катализатор в зону протекания второй реакции. Реакцию, не идущую самопроизвольно ($\Delta G_1^0>0$), можно осуществить за счет убыли энергии Гиббса другой реакции ($\Delta G_2^0<0$) при условии $|\Delta G_2^0|>|\Delta G_1^0|$.

3. Кинетическое — за счет переноса общего компонента обеих реакций через мембранный катализатор в активном (атомарном) состоянии.

Экспериментальные доказательства эффективности сопряжения реакций на мембранных катализаторах были получены для нескольких пар реакций. На внешней поверхности палладиевой трубки при гидрировании бензола водородом, образующимся на внутренней поверхности в результате дегидрирования трансбутена-2 в бутадиен, получено [843] последнего в 2 тыс. раз больше с единицы поверхности, чем для промышленного катализатора К-16 [882], и без образования побочных продуктов.

При сопряжении дегидрирования изопропанола с гидрированием

[1] Пат. 3290406 (США), 1966.

циклопентадиена степень превращения изопропанола достигает 39 % против 20 % без сопряжения, выход циклопентена 95 % против 72 % без сопряжения. Из зоны дегидрирования изопропанола при сопряжении удаляется 49 % от количества выделившегося водорода, а при продувании инертного газа вдоль другой поверхности мембранного катализатора — только 20 % [870]. Это характеризует эффективность проведения обеих реакций, как и повышение селективности получения циклопентена — продукта неполного гидрирования циклопентадиена.

Для осуществления сопряжения реакций на мембранных катализаторах разработаны конструкции реакторов[1], которые отличаются от аппаратов для выделения водорода из газовых смесей диффузией через палладиевые сплавы тем, что обеспечен проток реагентов без застойных зон по обе стороны катализатора, объемы этих двух зон соизмеримы и свободны от деталей, на поверхности которых могут происходить нежелательные побочные процессы.

От реакторов с гранулированным катализатором реакторы с мембранным катализатором выгодно отличаются постоянством во времени газодинамического сопротивления, так как не происходит изменения формы или усадки гранул. Механическому износу мембранный катализатор в виде фольги или трубки подвержен гораздо меньше, чем палладиевые катализаторы на носителях (активный уголь, оксид алюминия и др.). Поэтому при переходе к мембранным катализаторам потери благородного металла сократятся и будут устранены загрязнения продуктов мельчайшими частицами активного угля или другого носителя.

Кроме отмеченных выше преимуществ мембранных катализаторов из палладиевых сплавов, следует указать их устойчивость ко многим химически агрессивным средам, в том числе к уксусному ангидриду. На этом основано объединение в одну стадию и проведение в одном реакторе двух процессов: гидрирования, например 2-метилнафтохинона-1,4 в соответствующий гидрохинон, и его ацетилирования уксусным ангидридом, который служит растворителем исходного вещества, с образованием витамина K_4 [864]. В настоящее время эти две стадии проводятся в разных аппаратах, причем гидрирование осуществляется в автоклаве. Использование мембранного катализатора в виде трубки из палладиевого сплава позволяет отказаться от аппаратуры высокого давления и трудоемкого отфильтровывания дисперсного катализатора от продуктов реакции гидрирования. Все это обеспечивает не только удешевление производства, но и повышение чистоты получаемого витамина K_4.

Высокая селективность мембранных катализаторов и их устойчивость к износу позволяют использовать их при создании безотходных технологических процессов.

6.12. Сплавы для стоматологии

Классификация и требования

Сплавы с благородными металлами, применяющиеся в ортопедической стоматологии, классифицируются в зависимости от назначения по группам:

1. Для отливки зубных протезов и деталей.
2. Для штамповки коронок и других деталей.
3. Для зубных протезов с керамическими покрытиями.
4. Для различных промежуточных назначений.

[1] Пат. № 3779711 (США), 1973; Пат. № 3849076 (США), 1974; Пат. № 4014657 (США), 1977.

К группе 4 здесь отнесены сплавы, по химическому составу входящие в группы 1, 2, 3, предназначенные для изготовления замковых креплений, штифтов, бюгельных протезов, пломбировочных вкладок и др.

Сплавы для отливки зубных протезов. К этим сплавам предъявляются следующие требования: жидкотекучесть и малый коэффициент усадки при кристаллизации; высокие прочностные свойства и износоустойчивость; минимальная разница электрических потенциалов с материалами других элементов зубного протеза и биологическая совместимость с тканями полости рта; минимальное содержание примесей неблагородных металлов.

Типы литейных сплавов

Литейные сплавы золота для зубоврачебной техники подразделяют на четыре типа в соответствии с их твердостью или механической прочностью. Сплавы типа 1 являются относительно мягкими, однофазными, не упрочняемыми термической обработкой и используемыми при минимальных напряжениях.

Сплавы типа 2 более твердые, используются для рабочих прокладок среднего сечения, в то время как материалы типа 3 применяют для высоконапряженных коронок и мостов. Экстратвердые золотые сплавы типа 4 пригодны для реставраторов и применяются для тонких вставок, которые должны противостоять высоким нагрузкам.

Литейные сплавы — это в основном сплавы системы Au—Ag—Cu с добавками Pd, Pt, состав которых, % (по массе, приведен ниже [883]:

Тип сплава	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn
1	80,2—95,8	2,4—12,0	1,6—6,2	0—3,6	0—1,0	0—1,2
2	73,0—83,0	6,9—14,6	5,8—10,5	0—5,6	0—4,2	0—1,4
3	71,0—79,8	5,2—13,4	7,1—12,6	0—6,5	0—7,5	0—2,0
4	62,4—71,9	8,0—17,4	8,6—15,4	0—10,1	0,2—8,2	0—2,7

Механические свойства литейных сплавов:

Тип	Состояние	$\sigma_в$, МПа	δ, %	НВ, МПа
1	Мягкое	208—310	20—35	450—700
2	»	310—380	20—35	800—900
3	Мягкое, упрочненное	330—395 410—565	20—25 6—20	950—1150 1150—1650
4	То же	410—520 690—830	4—25 1—6	1300—1600 2100—2350

Известны сплавы, содержащие до 50 % Au. Эти сплавы, используемые для изготовления коронок и мостов, можно разделить на две группы: содержащие менее 10 % Au и 20—30 % Pd, 50—70 % Ag, Cu и Zn; содержащие 50 % Au и 5—10 % Pd, а также добавки Ag, Cu и Zn.

Среди литейных сплавов белого золота выделяют три типа сплавов: твердый и два особо твердых. Состав литейных сплавов белого золота, % (по массе), приведен ниже [3]:

Тип сплава	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn
Твердый	65—70	7—12	6—10	10—12	4(max)	1—2
Особо твердый . .	60—65	10—15	9—12	6—10	4—8	1—2
То же	28—30	25—30	20—25	15—20	3—7	0,5—1,5

Механические свойства литейных сплавов белого золота:

Тип сплава	НВ, МПа	$\sigma_в$, МПа
Твердый	1050-1165/1200-1700	350-400/420-530
Особо твердый	1300-1800/2250-2600	460-530/770-840
То же	1600-1800/2200-2800	580-610/810-910

Продолжение

Тип сплава	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ, %
Твердый	170-210/200-320	9-18/2-12
Особо твердый	280-320/530-580	9-15/1-3
То же	350-390/460-700	9-12/2-3

Примечание. В числителе — значения после закалки, в знаменателе — после закалки и старения.

В СССР используют сплавы марки ЗлСрМ900—40 и Пд 190 (Ag—19 % Pd—0,7 % Cd, 1,2 % Zn), обладающие высокой пластичностью. Их поставляют в виде дисков и используют для изготовления штампованных деталей. Свойства этих сплавов приведены ниже:

Сплав	$d\cdot10^{-3}$, кг/м³	$t_{пл}$, °С	$\sigma_в$, МПа	HV, МПа	δ, %
ЗлСрМ900—40	17,5	963—995	300/570	860/1820	27/13
Пд190 . . .	10,6	1040—1100	—	780/1630	—

Примечание. В числителе — в отожженном, в знаменателе — в деформированном состоянии.

Сплавы для штамповки

К сплавам для изготовления штампованных деталей зубных протезов предъявляются в основном те же требования, что и к литейным сплавам. Близость свойств сплавов, предназначенных для отливки и штамповки, является очень важным условием для создания и нормального функционирования комплексного зубного протеза. Более высокие требования к сплавам для изготовления штампованных деталей предъявляются в отношении пластичности.

В СССР для изготовления штампованных коронок и других деталей протезов применяют уже упоминавшийся сплав марки ЗлСрМ900—40 и сплав марки Пд 250 (Ag—25 % Pd—1,4 Zn), имеющего следующие свойства: HV 75 МПа, $\sigma_в$=30 МПа, δ_{min}=15 %, $t_{пл}$=1100÷÷1160 °С, d=10,7·10³ кг/м³.

Сплавы для изготовления зубных протезов с керамическими покрытиями

В медицинской практике одним из важнейших направлений является создание оптимальных составов сплавов для высококачественных зубных протезов с керамическими покрытиями.

Такие сплавы должны удовлетворять ряду требований, основными из которых являются [884, 885]: близкие значения термической деформации и коэффициента линейного расширения сплава и керамики в пределах температур от комнатной до 600 °С; образование адгезион-

ных оксидов, обеспечивающих надежное и длительное соединение сплава и керамики; неизменность цвета керамики; температура плавления сплава должна быть на 150 °С выше температуры вжигания керамической массы в сплав.

Состав, % (по массе), таких сплавов на основе золота приведен ниже [884]:

Сплав	Au	Ag	Pd	Pt	In	Ir	Sn	Zn
1	82,6	2,4	0,8	12,4	—	—	—	1,8
2	87,7	1,0	4,6	6,1	0,6	—	—	—
3	84,8	1,3	4,6	7,9	1,26	0,15	—	—
4	51,5	12,1	29,5	—	6,8	—	—	—
5	54,2	15,7	25,4	—	—	—	4,6	—

Прочность сплавов с высоким содержанием золота соответствует прочности литейных сплавов 3 и 4 типов. Более высокой прочностью обладают сплавы с низким содержанием Au, но они меньше упрочняются термообработкой. In или Sn присутствуют в этих сплавах для снижения высокой температуры плавления, связанной с большим содержанием Pd.

Сплавы различных промежуточных назначений в зубном протезировании

К таким сплавам предъявляются те же требования, что и к сплавам групп 1, 2, 3 в зависимости от назначения.

По химическому составу и физико-механическим свойствам они в значительной мере совпадают со свойствами сплавов указанных выше групп. Однако ряд из них имеет самостоятельное значение, например сплав ЗлПлСрМ750—90—80 для изготовления кламмеров в пластинчатых бюгельных протезах, штифтов и вкладок.

В зубопротезировании для изготовления пломб все большее применение находят сплавы различных металлов.

Для отливки вкладок, применяющихся при пломбировании зубов, используют сплавы с Au, Ag и Pd.

Амальгамы

Амальгамы преимущественно состоят из Ag и Sn в отношении, приблизительно соответствующем соединению Ag_3Sn, с добавками до 6 % Cu и 0,2 % Zn.

Амальгамные сплавы обычно смешивают с Hg в отношении примерно 1 : 1.

6.13. Материалы для ювелирного производства

Технические требования к ювелирным сплавам

Ювелирными изделиями называют предметы украшения человека и окружающей его обстановки, изготовленные с использованием благородных металлов и драгоценных камней, а также других долговечных материалов при условии их высокохудожественной обработки.

Сплавы благородных металлов, применяемые для изготовления ювелирных изделий, должны удовлетворять эстетическим, эксплуатационным и технологическим требованиям, а также соответствовать требованиям Госсанинспекции Министерства здравоохранения СССР.

Цвет сплавов. Ювелирные сплавы должны обладать определенным ярким устойчивым цветом. Они делятся на цветные и белые (ахроматичные). Для каждого ювелирного сплава должно быть разработано несколько припоев, удовлетворительно совпадающих по цвету с основным металлом.

Пробность сплавов. Для изготовления ювелирных изделий применяют сплавы с определенным содержанием благородного металла — пробой. Проба сплава ювелирного изделия удостоверяется клеймом Инспекции пробирного надзора Минфина СССР.

Коррозионная стойкость ювелирных сплавов должна обеспечивать устойчивость поверхности ювелирных изделий к воздействию внешней среды в нормальных (бытовых) условиях эксплуатации. Наиболее устойчивы ювелирные сплавы золота и платины высоких проб.

Износостойкость ювелирных сплавов должна быть достаточной для сохранения качества поверхности изделий при механических воздействиях в условиях эксплуатации, т. е. обеспечивать устойчивость против образования рисок и царапин на поверхности. Износостойкость ювелирных изделий обеспечивается определенным уровнем твердости сплава. Из-за низкой твердости не получили практического применения чистые благородные металлы. Легирование их неблагородными металлами позволяет повысить твердость и другие механические характеристики.

Прочностные характеристики. Механическая прочность ювелирных сплавов должна обеспечивать цельность и неизменность формы ювелирного изделия, отсутствие деформации отдельных частей в процессе носки. Наиболее высокие требования по механической прочности предъявляются к элементам ювелирных изделий, обеспечивающим крепление ювелирных камней. Помимо значения временного сопротивления, важное значение имеет величина предела пропорциональности сплава. При высоких значениях предела пропорциональности требуются большие усилия при закреплении, что приводит к повышенному браку вставок по сколам.

Технологичность сплавов. Технологические особенности конкретных ювелирных изделий определяют требования к технологичности сплавов на различных операциях, которые в общем виде можно сформулировать так: плотный однородный слиток при литье в изложницу с равномерным распределением компонентов по высоте; пригодность к пластической деформации со значительными степенями обжатия; мелкозернистая структура при точном литье; отсутствие красноломкости при пайке; возможность переработки оборотного металла без заметного ухудшения прочности и пластичности сплава.

Пробность сплавов благородных металлов и клеймение ювелирных изделий

Важнейшей характеристикой ювелирных изделий является их проба. В нашей стране с 1927 г. установлена метрическая система проб, в которой содержание основного металла выражается в тысячных долях или количеством граммов благородного металла в одном килограмме сплава. Чистые металлы — Au, Ag, Pt—имеют условную (расчетную) пробу 1000°. Реальные металлы из-за наличия примесей имеют пробу не выше 999,9°—999,99°. Для определения пробности сплава известного состава содержание благородного металла, выраженное в процентах, нужно умножить на 10.

Для ювелирных изделий предусмотрены следующие пробы:
для золотых изделий — 375°, 500°, 583°, 750°, 958°;
для серебряных изделий — 750°, 800°, 875°, 916°, 925°;
для изделий из платины—950°;
для изделий из палладия — 500°, 850°.

До 1927 г. в нашей стране применялась русская золотниковая проба, выражавшая содержание благородного металла его массой в золотниках, приходящейся на 1 фунт сплава (в фунте содержалось 96 золотников). По содержанию золота 56 проба в золотниковой системе эквивалентна 583 пробе метрической системы.

В Англии и США применяют систему проб в каратах, при которой чистому металлу соответствует проба в 24 карата.

Ниже приведены пробности сплавов в разных системах:

Метрическая	Золотниковая	Каратная	Метрическая	Золотниковая	Каратная
1000	96	24	583 (585)	56	14
958	92	23	500	48	12
916	88	22	375	36	9
875	84	21	333	—	8
750	72	18			

Все ювелирные изделия, изготовляемые как промышленными предприятиями, так и в системе бытового обслуживания населения, предъявляют для опробирования и клеймения в соответствующую территориальную инспекцию пробирного надзора. Инспекции проверяют соответствие изделий заявляемой пробе и ставят клеймо, удостоверяющее эту пробу.

Клейма делятся на две группы — основные и дополнительные (рис. 6.40, 6.41).

Основные пробирные клейма имеют самостоятельное значение и удостоверяют соответствие изделия указанной на клейме пробе. Дополнительные клейма применяют только в сочетании с одним из основных пробирных клейм.

Клейма литера Е предназначены для клеймения изделий, не соответствующих заявленной пробе (выходящих за пределы допустимого отклонения), и для изделий, после реставрации оказавшихся ниже обозначенной пробы.

Все второстепенные и дополнительные части изделий должны быть заклеймены клеймом литера Д.

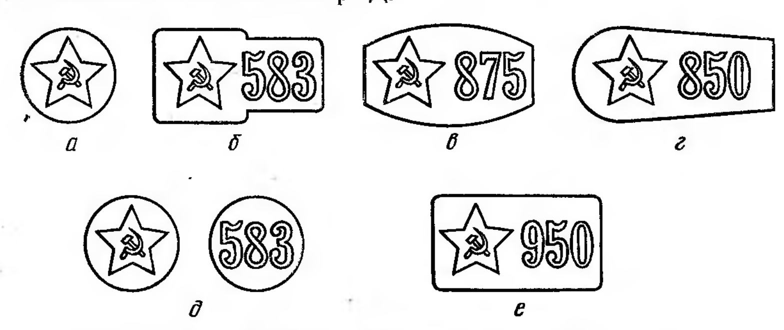


Рис. 6.40. Основные клейма Инспекции пробирного надзора СССР: *а* — знак удостоверения; *б* — для изделий из золота и платины; *в* — для изделий из серебра; *г* — для изделий из палладия; *д* — клеймо литера В ставится на пломбах; *е* — клеймо литера Г (для сусального золота)

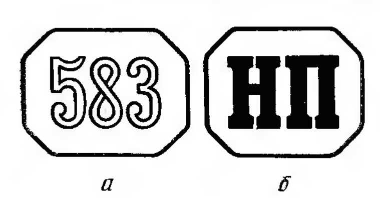


Рис. 6.41. Дополнительные клейма: *а* — для отъемных частей (литер Д); *б* — для изделий, не соответствующих заявленной пробе (литер Е)

Клеймение изделий из благородных металлов производится, исходя из результатов опробирования их на пробирном камне и контрольного анализа.

Допускаемые отклонения фактической пробы от номинальной (не более):

Сплавов золота в полуфабрикатах	±3 пробы
Сплавов серебра, платины, палладия	±5 проб
Изделий из золота	±5 »
Изделий из серебра по основному металлу	±5 »
Изделий из серебра с припоем	±15 »
Филигранных мелких изделий из серебра вместе с припоем	±20 »
Изделий из платины	±10 »
Изделий из сплавов палладия	±15 »

Цветовые характеристики золотых сплавов

Цветовая диаграмма системы Au—Ag—Cu была разработана И. Лейзером [886] на основе визуальной оценки образцов сплавов этой системы. Было изготовлено 1089 составов сплавов, позволивших выделить цветовые области методом сплошного сканирования.

В последние годы для объективной оценки цвета золотых сплавов применяют методы колориметрии по системе МКО (Международной комиссии по освещению) [887].

В табл. 6.53 приведены цветовые характеристики ряда золотых сплавов, полученные по результатам измерения спектральных коэффи-

ТАБЛИЦА 6.53

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ ЗОЛОТА (ДЛЯ ИСТОЧНИКА СВЕТА *С*)

Сплав, №	Содержание, % (по массе)				Светлота	Координаты цветности		Цветовой тон	Насыщенность цвета, %
	Au	Ag	Cu	Pd		*x*	*y*		
1	100	—	—	—	69,7	0,394	0,389	579	43,5
2	—	100	—	—	86,1	0,316	0,323	—	—
3	—	—	100	—	58,3	0,356	0,335	589	18,3
4	85,8	4,2	—	—	72,2	0,382	0,392	576,5	41,1
5	95,8	—	4,2	—	67,6	0,379	0,367	581	33,5
6	75,0	25,0	—	—	82,4	0,347	0,375	571	26,7
7	75,0	21,3	3,7	—	76,8	0,354	0,374	574	29,1
8	75,0	15,0	10,0	—	75,6	0,358	0,364	577	27,3
9	75,0	5,0	20,0	—	68,5	0,358	0,347	583	22,1
10	75,0	—	25,0	—	66,2	0,354	0,338	586	18,2
11	58,3	41,7	—	—	85,1	0,326	0,345	570	12,6
12	58,3	35,0	6,7	—	86,2	0,341	0,359	572	20,9
13	58,3	20,0	21,7	—	78,0	0,348	0,348	579	19,8
14	58,3	8,0	33,7	—	73,6	0,356	0,345	584	20,5
15	58,3	—	41,7	—	64,4	0,352	0,335	588	18,2
16	37,5	62,5	—	—	86,5	0,321	0,330	574	7,0
17	37,5	10,0	48,7	3,8	63.5	0,348	0,339	584,5	17,0

циентов отражения образцов [888]. Представлены координаты цвета в системе XYZ, рассчитанные для источника света *C*. Цвет характеризуется величиной Y — коэффициентом яркости или светлоты цвета и цветностью, задаваемой координатами цветности *x* и *y*. Помимо этих независимых характеристик, для наглядного представления цвета применяются производные понятия: цветовой тон, соответствующий длине волны чистого спектрального цвета; насыщенность, отражающая соотношение спектрального и ахроматического цветов (рис. 6.42).

Рис. 6.42. Цветовые области сплавов золота в системе Au—Ag—Cu [708]

Из представленных в табл. 6.53 данных следует, что наиболее насыщенным цветом обладает золото. Насыщенность цвета золота при его легировании быстро падает, особенно при введении меди. Гораздо меньше падение насыщенности цвета при легировании серебром, что явно проявляется при сравнении сплавов 958 пробы. Можно отметить падение насыщенности цвета со снижением пробы сплавов золота, хотя бинарные сплавы Au—Cu 750, 853, 375 и 333 проб очнь близки по цветности. Разница в цвете становится заметной при легировании их серебром.

По цветовому тону все сплавы тройной системы располагаются в интервале от 589 нм (желто-оранжевый цветовой тон меди) до 570 им (бинарные сплавы 750 и 583 проб с серебром зеленовато-желтого тона). На сплавах 750 пробы удается получить наиболее необычные тона зеленоватого оттенка. С уменьшением пробы резко снижается насыщенность в области бинарных сплавов Au—Ag, что приводит к получению обесцвеченных сплавов при содержании свыше 60 % Ag.

Сплавы золота в ювелирном производстве

Состав и свойства сплавов золота, применяемых ювелирной промышленностью, приведены в табл. 6.54—6.56.

ТАБЛИЦА 6.54

ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ БЕЛОГО ЗОЛОТА

Марка сплава	Содержание, % (по массе)					$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³	*T*, K	
	Au	Cu	Ni	Zn	прочие		ликвидуса	солидуса
ЗлМНЦ750—15—7,5	75,0	15,0	7,5	2,5	—	14,8	1218	1188
ЗлМНЦ750—12,5—10	75,0	12,5	10,0	Ост.	0,03 Re	14,8	1223	1183
ЗлМНЦ583—25—12,5	58,3	25,0	12,5	4,2	—	12,8	1258	1208
ЗлМНЦ583—16—17	58,3	16,2	17,0	8,5	—	12,6	1298	1178
ЗлМНЦ583—22—15	58,3	22,0	14,7	4,8	0,2 Mn	12,8	1263	1173

Марка сплава	Механические свойства в литом состоянии				Насыщенность цвета
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ, %	HV, МПа	
ЗлМНЦ750—15—7,5	450—500	390—440	20—30	1470—1960	0,13
ЗлМНЦ750—12,5—10	460—510	390—440	20—30	1760—2060	0,11
ЗлМНЦ583—25—12,5	450—500	265—295	37—48	1420—1570	0,10
ЗлМНЦ583—16—17	550—615	390—420	25—35	1470—1960	0,08
ЗлМНЦ583—22—15	490—530	300—340	40—50	1420—1570	0,10

Сплавы золота 958 пробы имеют наиболее высокую химическую стойкость, но из-за низких механических свойств используются только для изготовления обручальных колец. Сплавы 750 пробы химически устойчивы против действия сильных кислот. Механические и технологические характеристики сплавов типа ЗлСрМ750—150 удовлетворяют всем требованиям ювелирного производства. Применяются для изготовления индивидуальных ювелирных изделий с драгоценными камнями. Сплав ЗлСр750—250, имеющий пониженную прочность, используют для закрепления изумрудов, так как последние требуют особо бережной закрепки во избежание сколов. Сплавы 583 пробы — материал массовых ювелирных изделий. По химической стойкости они относятся к группе растворимых в минеральных кислотах сплавов. По механическим и технологическим характеристикам сплав ЗлСрМ583—80 удовлетворяет требованиям ювелирного производства на всех операциях, применяется для изготовления всех видов ювелирных изделий. Механические свойства этого сплава считаются эталонными для оценки всех материалов, применяемых в ювелирном производстве. Сплав ЗлСрМ583—300 обладает зеленоватым цветом и используется в сочетании со сплавом ЗлСрМ583—80 для создания полихромных изделий.

Сплавы золота 375 пробы относятся к тускнеющим на воздухе сплавам, что ограничивает их применение в ювелирном производстве. Современные сплавы 375 пробы легированы палладием, что несколько повышает их коррозионную стойкость. Сплав ЗлСрПдМ375 используется для изготовления обручальных колец, так как при хороших механических свойствах имеет широкий интервал кристаллизации и склонен к красноломкости при пайке. Для фасонных ювелирных изделий осваивают сплавы ЗлСрПд375—30—20 (желтого цвета) и ЗлСрПдГрК375—20—25 (желто-оранжевый, аналогичен по цвету ЗлСрМ583—80).

Сплавы золота белого цвета предназначены для изготовления изделий с бриллиантами и изумрудами. Используют сплавы белого золота двух типов:

пластически деформируемые сплавы на основе системы Au—Ag—Pd марок ЗлСрПд 583—257, ЗлПдСрН 750—140; применяются для изготовления заготовок методом листовой штамповки или ручной обработки;

литейные сплавы системы Au—Cu—Ni—Zn (см. табл. 6.56), пригодные для изготовления заготовок методом точного литья.

ТАБЛИЦА 6.55

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ ЗОЛОТА (ОКРАШЕННЫЕ)

Марка сплава	Содержание, % (по массе)								$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³
	Au	Ag	Pd	Co	Zn	Cu	In	другие	
ЗлСрМ958-20	95,9	2,0	—	—	—	2,2	—	—	18,52
ЗлК6958	95,8	—	—	2,0	—	Ост.	0,4	0,05 Be	18,5
ЗлСр750-250	75,0	25,0	—	—	—	—	—	—	15,9
ЗлСрМ750-150	75,0	15,0	—	—	—	10,0	—	—	15,2
ЗлСр750-150	75,0	15,0	—	0,6	—	Ост.	0,4	—	15,2
ЗлСрМ583-80	58,3	8,0	—	—	—	»	—	—	13,24
ЗлСрМ583-300	58,3	30,0	—	—	—	»	—	—	13,9
ЗлСрПдМ375	37,5	10,0	3,8	—	—	»	—	—	11,55
ЗлСрПд375-30-20	37,5	3,0	2,0	—	3,0	»	3,0	—	11,26
ЗлСрПдГрК375-20-25	37,5	2,0	2,5	0,5	2,0	»	2,0	0,5 Ge	11,35

Продолжение табл. 6.55

Марка сплава	T, K		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ, %	HV, МПа
	ликвидуса	солидуса				
ЗлСрМ958-20	1303	1278	—/157	—	—/22	—/490
ЗлК6958	1285	1253	—/245	—	—/15	—/735
ЗлСр750-250	1311	1301	—/186	—	—/36	—/ (HRB 32)
ЗлСрМ750-150	1193	1173	—/390	—	—/45	—/ (HRC 100)
ЗлСр750-150	1200	1167	—/540	—	—/35	1750/1580-1640
ЗлСрМ583-80	1178	1151	290-390/440-510	—/320	32-44/38-51	—/1280-1580
ЗлСрМ583-300	1173	1123	—/490	—/294	—/32	—/1330
ЗлСрПдМ375	1223	1053	354/440	235/265	28/35	1300/1420
ЗлСрПд375-30-20	1218	1138	254/390	138/166	38/50	930/930
ЗлСрПдГрК375-20-25	1238	1173	314/390	176/176	42/50	1030/930

Примечание. В числителе приведены значения в литом состоянии, а в знаменателе — после деформации и отжига.

ТАБЛИЦА 6.56

ЦВЕТНЫЕ СПЛАВЫ ЗОЛОТА ЗАРУБЕЖНЫХ ФИРМ [889]

Содержание, % (по массе)				Цвет, стандартные названия	$d \times 10^{-3}$, кг/м³	T, K		HB	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ, %
Au	Ag	Cu	другие			солидуса	ликвидуса				
75,0	21,4	3,6	—	Светлый желто-зеленый	15,8	1263	1298	65	275	127	39
75,0	16,7	8,3	—	Зеленовато-желтый	15,6	1212	1241	97	362	206	42
75,0	16,7	—	8,3 Cd	Средний зеленый	15,5	1213	1298	58	410	—	45
75,0	12,5	12,5	—	Светло-желтый	15,4	1265	1178	120	570	277	45
75,0	8,3	16,7	—	Красновато-желтый	15,2	1155	1166	125	480	352	47
75,0	3,6	21,4	—	Оранжево-красный	15,0	1153	1175	140	480	324	51
75,0	—	25,0	—	Интенсивно-красный	14,8	1163	1171	135	520	314	52
58,5	41,5	—	—	Бледно-зеленый	14,4	1288	1303	45	245	264	37
58,5	35,6	5,9	—	Светло-зеленый	14,0	1213	1253	95	392	304	35
58,5	31,0	10,5	—	Светло-зеленый	13,8	1130	1178	105	510	294	36
58,5	27,7	13,8	—	Светлый желто-зеленый	13,7	1106	1147	115	530	353	33
58,5	24,9	16,6	—	Светло-желтый	13,7	1106	1130	125	530	355	34
58,5	20,8	20,7	—	Желтый	13,6	1100	1118	136	550	355	34
58,5	16,6	24,9	—	Темно-желтый	13,4	1119	1126	140	540	347	37
58,5	13,8	27,7	—	Оранжево-желтый	13,3	1126	1140	125	510	392	39
58,5	10,4	31,1	—	Красновато-желтый	13,2	1145	1158	121	480	372	40
58,5	6,0	35,5	—	Оранжево-желтый	13,1	1162	1180	109	440	277	45
58,5	—	41,5	—	Ярко-красный	13,1	1198	1218	63	420	216	52
33,3	53,3	13,4	—	Бледно-зеленый	12,0	1053	1139	96	392	330	27
33,3	33,4	33,3	—	Светло-желтый	11,5	1052	1096	116	470	—	23
33,3	26,7	40,0	—	Соломенно-желтый	11,3	1052	1129	108	480	370	24
33,3	16,7	50,0	—	Красновато-желтый	11,1	1052	1177	105	510	343	33
33,3	12,0	47,0	6,2 Cd; 1,5 Zn	Оранжево-красный	10,9	1050	1063	84	—	—	52

В ряде стран применяют сплавы 333 пробы. В последнее время заметен интерес к низкопробным сплавам золота, несколько фирм выпустили на рынок кольца 250 пробы.

Особенности изготовления ювелирных изделий из сплавов благородных металлов

Основные технологические операции. Технологический процесс изготовления ювелирных изделий состоит из следующих основных этапов:

заготовительные операции (изготовление деталей ювелирных изделий методами пластической деформации—60—65 % от всего количества заготовок; точного литья — 30 % заготовок; ручной обработки, например выпиливание — 5—10 % заготовок);

монтировка ювелирных изделий, в процессе которой производится соединение деталей в единое изделие и подготовка поверхности под последующую отделочную операцию; производится опиловка, подгонка, пайка деталей, отбел и зачистка изделия после пайки, калибровка посадочного места под камень, шабровка поверхности кругом; отделочные операции.

Шероховатость поверхности изделий перед шлифованием должна соответствовать параметру R_a не более 2,5 мкм на базовой длине 0,8 мм по ГОСТ 2789—73; шероховатость поверхности перед полированием должна соответствовать параметру R_a не более 0,63 мкм на базовой длине 0,8 мм;

опробирование и клеймение изделий в Инспекции пробирного надзора Минфина СССР;

закрепление камней.

Отходы производства, получаемые при перечисленных операциях, переплавляются на ювелирных предприятиях в слитки. Особенности технологии плавки и литья слитков благородных металлов подробно описаны в работе В. П. Андронова [30]; учитывая, что этот технологический процесс не специфичен для ювелирной промышленности, в настоящем разделе он не рассматривается. Слитки прокатывают на листы или протягивают в проволоку.

Литье ювелирных изделий по выплавляемым моделям. Технология литья по выправляемым моделям, применяемая в ювелирном производстве, по составу оборудования и применяемым материалам отличается от процесса точного литья, известного в общем машиностроении. Режимы литья ювелирных изделий регламентированы стандартом.

Высокое качество, чистота поверхности и точность воспроизведения ажурного рисунка обеспечиваются: использованием эластичных резиновых прессформ; тонкодисперсными формовочными смесями на гипсовом связующем; принудительным заполнением керамической формы металлом (центробежное литье).

Плавку металла и заливку опок производят на центробежных установках фирмы «Арно Линдер» (ФРГ) [890]. Средняя скорость движения металла при заполнении литейных форм на этих установках составляет 0,60—1,20 м/с. Заполнение литейных форм для отливок с модулями охлаждения от 0,25 до 1,0 мм, характерными для ювелирных изделий, происходит в течение времени, не превышающем 2,0—0,12 с, а затвердевание отливок происходит соответственно за 19—1,3 с [891].

Ряд зарубежных фирм выпускает высокочастотные установки центробежного литья с вертикальной осью вращения, в которых металл заполняет форму без поворота опоки и тигля, а только за счет небольшого наклона стенки тигля, по которой металл поднимается под действием центробежных сил. Интерес представляет новое оборудование для плавки и литья фирмы «Лейбольд Хераус» (ФРГ), обеспечивающее заполнение литейной формы за счет перепада давления в плавильной и заливочной камерах (рис. 6.43).

Для изготовления литейных форм используются формовочные смеси типа «Керр-90» (США) или «Инвестрайт» (Англия), состоящие из 65—70 % огнеупорного наполнителя и 30—35 % высокопрочного гипса.

Технические характеристики формовочной смеси «Инвестрайт»:

Расход воды на затворение 1 кг смеси, см³	380—400
Гарантируемое время жидкоподвижности смеси от момента введения воды (не менее), мин	8—9
Начало схватывания смеси, мин	14—20
Прочность на сжатие после 2-ч выдержки, МПа	200
Прочность после прокалки, МПа	111,0
Максимально допустимая температура заливаемого металла, К	1430
Гранулометрический состав, мм	0,02—0,09
Данные химического анализа, % (по массе)	77 SiO_2, 20 $CaSO_4$ 3—сумма примесей
Данные рентгеноструктурного анализа	α-кварц+α-кристобалит+полуводный гипс

В СССР в небольших количествах производится формовочная смесь «Ювелирная», состоящая из 85 % динаса и 15 % гипса. Минералогический состав динаса: α-кварц+α-кристобалит+γ-тридимит.

После литья отливки подвергают анодной обработке, которая снимает литейную корочку с отливок и повышает чистоту поверхности.

Термообработка ювелирных сплавов. В ювелирном производстве основным видом термообработки является отжиг для снятия внутренних напряжений полуфабрикатов, заготовок и изделий. Сплавы золота на всех стадиях ювелирного производства отжигают в конвейерных печах с защитной атмосферой (типа «Соло»). В качестве защитной среды используют диссоциированный аммиак. Температура отжига 980—1013 К, скорость движения ленты 0,0042—0,0125 м/с. В канале печи происходит восстановление оксидного слоя на поверхности заготовок и изделий из сплавов золота. Поэтому через печи «Соло» пропускают и изделия, окислившиеся в процессе производства (например, после пайки газовыми горелками).

Достоинством печей указанного типа является быстрое охлаждение после отжига в зоне водоохлаждаемого холодильника, чем предотвращается выделение второй фазы при пониженных температурах.

Рис. 6.43. Схема плавильно-заливочного узла установки JSG-0,5 фирмы «Лейбольд Хераус» (ФРГ)

Пайка ювелирных изделий. Пайка — основной технологический процесс соединения деталей ювелирного изделия. Применяют два вида пайки — ручную с помощью газовых (или бензиновых) горелок и механизированную — с использованием конвейерных печей «Соло» с

ЮВЕЛИРНЫЕ ПРИПОИ ИЗ ЗОЛОТА

ТАБЛИЦА 6.57

Марка припоя	Содержание, % (по массе)						$T_{пл}$, К	Назначение
	Au	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni		
ПЗлСрМ75Кд5,0	75,0	5,0	14,2	0,8	5,0	—	1113	Твердый } Припои для желтого золота 750°
ПЗлСрМ75Кд6,9	75,0	6,2	10,4	1,5	6,9	—	1073	Средний
ПЗлСрМ75Кд12	75,0	3,0	10,0	—	12,0	—	1058	Мягкий
ПЗлСрМН75Ц8	75,0	7,0	6,0	8,0	—	4,0	1103	Твердый } Припои для белого золота 750°
ПЗлСрМ75Ц10	75,0	9,0	6,0	10,0	—	—	1053	Мягкий
ПЗлСрМ58,3Ц1,8	58,3	14,5	25,4	1,8	—	—	1133	Твердый припой для пайки обручальных колец 583°
ПЗл583—1	58,3	12,5	Ост.	3,0	—	—	1129	Стандартные припои 583° для пайки ювелирных изделий
ПЗл583—2	58,3	12,5	»	8,5	—	—	1093	
ПЗл583—3	58,3	16,5	»	4,5	—	—	1095	
ПЗл583—4	58,3	16,0	»	3,0	2,0	—	1068	
ПЗлСрМ58, 3Кд10	58,3	13,2	18,5	—	10,0	—	1032	Мягкий припой для желтого золота 583°

защитной атмосферой. Прн реставрацни и ремонтных работах применяют специальные горелкн (типа Гарбо), работающие на смеси водорода с воздухом. Прн этом водород вырабатывается в этой же установке путем разложения воды с целью обеспечения требований техники безопасности. Факел пламени такого устройства имеет длину до 40 мм, максимальный диаметр 2 мм, температура 2770 К. Температура пайки изделий из сплава ЗлСрМ 583—80 не должна превышать 1200 К. В качестве флюса используют обычно смесь борной кислоты и буры в соотношении 1 : 3. Остатки флюса после пайки растворяют, погружая изделия в раствор кислого сернокислого калия концентрацией 100 г на 1 л и температурой 320—340 К. Время обработки составляет 60—180 с. Составы ювелирных припоев приведены в табл. 6.57.

Специфичен процесс механизированой пайкн золотых цепочек, примеияемый в ювелирной промышлеиности. Он основан на использовании термореактивных порошкообразных припоев состава: 60—77 % Zп, 11—15 % борной кислоты, 3—6 % Р [892]. Прнпой за счет сгорания фосфора и цинка развивает высокую температуру в зоне шва, достаточную для того, чтобы торцы фуги расплавнлись и соеднннлнсь. Этому процессу способствует и диффузия цинка, прнводящая к снижению температуры плавлення металла в зоне фугн. В результате этих двух процессов сплавление распространяется только на узкую зону шва, ие затрагивая основную часть металла в звеньях цепочек.

Сплавы серебра в ювелирном процзводстве

Для изготовлення ювелирных изделий из серебра наша промышленность применяет сплавы марок СрМ875, СрМ916, СрМ925 (табл. 6.58).

Ассортимент изделий из серебра включает, помимо украшений (кольца, серьги, броши и прочее), и изделия посудной группы, в том числе декоративные наборы (кувшины, чарки, подносы) с эмалью. Этн изделия, характерные для русского ювелирного искусства, пользуются спросом на зарубежных рынках. При их нзготовлении используется серебро 916 и 925 проб. Посуда из сплава 925 пробы (так называемый стерлинговый стандарт) поставляется в Великобританию и Канаду. В Западную Европу поставляется посуда 916 пробы. Для внутреннего рынка наиболее шнроко используется сплав СрМ875.

При пайке серебряных изделнй используют стандартные припои ПСр65, ПСр70 и ПСр72, так как для серебряных изделий не требуется соответствия пробностей прнпоя н основного металла. При пайке рекомендуется использовать спиртовой флюс № 209 (36 % борного ангидрида, 42 % фтористого калня, 23 % тетрафторбората калия).

Серебряные заготовки отжигают в соляной ванне при температуре

ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ СЕРЕБРА *ТАБЛИЦА 6.58*

Марка сплава	Содержание, % (по массе)		$d \cdot 10^{-3}$	T, К		Механические характеристики в отожженном состоянии			
	Ag	Cu		ликвидуса	солидуса	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	HV, МПа
СрМ925	92,5	7,5	10,36	1169	1052	250—280	—	35—29	780
СрМ916	91,6	8,4	10,34	1161	1052	260—300	—	32—27	790
СрМ875	87,5	12,5	10,28	1128	1052	260—350	180—200	30—24	740—1160

870—920 К, отбеливают изделия в 1—2 %-ной HCl при температуре 303—313 К либо в 5 %-ном серном отбеле при 313—323 К.

Особым технологическим приемом, характерным для изделий из серебра, является техника филиграни. Филигрань — сложный кружевной рисунок, изготовленный из тонкой проволоки (гладкой, скрученной, вальцованной). Для филигранных работ необходима мягкая, тонкая проволока, хорошо паяемая, не пружинящая, с относительно высокой температурой плавления. Поэтому классическим материалом для изготовления основных элементов филигранного узора (скани) является чистое серебро и его сплавы не ниже 875 пробы.

Иногда для изготовления скани применяют чистые металлы — золото, медь, однако для золотых и медных украшений эти приемы не характерны. Следующим элементом филиграни является зернь — мелкие шарики, напаиваемые на изделие для дополнения и обогащения линейного сканного рисунка. Зернь готовят, оплавляя кусочки проволоки, разложенные на поддонах и пересыпанные древесным углем.

Другим специальным приемом при изготовлении преимущественно серебряных изделий является чернение поверхности. Процесс заключается в наложении на поверхность изделий легкоплавкого сплава черного цвета (черни), который при прокаливании прочно вплавляется в основной металл. В состав черни входят серебро, медь, свинец и сера. Чернь в виде тонкоизмельченного порошка в смеси с нашатырным спиртом наносится на поверхность изделия, заполняя специально подготовленные канавки глубиной 0,3 мм. При нагревании в печи чернь расплавляется, заполняет рисунок и спекается с основным материалом. Наиболее известными центрами, сохранившими традиционную технику изготовления черненого серебра, являются завод «Северная чернь» (г. Великий Устюг) и местные промыслы Дагестана (с. Кубачи) [893].

Сплавы платины и палладия в ювелирном производстве

Сплавы платины используют в ювелирном производстве со второй половины XIX в. преимущественно для изготовления дорогих ювелирных украшений с бриллиантами. Чистую платину в ювелирном деле не применяют из-за низкой прочности и недостаточной твердости.

В СССР используют сплав платины 950 пробы ПлИ—5, содержащий 5 % Ir. Иридий наиболее эффективен для повышения твердости платины. Свойства сплава в отожженном состоянии: $\sigma_в = 196 \div 294$ МПа; $\sigma = 22 \div 32$ %; HV$= 780 \div 880$ МПа; $T_{пл} = 2063$ К.

Сплав быстро теряет полировку и блеск, цвет его имеет сероватый оттенок. Небольшие добавки палладия заметно улучшают цвет сплавов платины, повышают их пластичность и снижают температуру плавления. В ювелирном производстве ГДР считается оптимальным сплав состава: 95 % Pt; 4,5 Pd; 0,5 % Ir [894].

Для плавления платины применяют высокочастотные установки с тиглями из окиси кальция, окиси циркония или силиката циркония. Графитовые тигли и графитовую оснастку не применяют, так как углерод растворяется в жидкой платине и выделяется при кристаллизации по границам зерен, снижая пластичность металла. Не рекомендуется применять тигли из кварца и корунда, т. к. кремний и алюминий образуют с платиной хрупкие легкоплавкие соединения, резко снижающие пластичность сплавов.

Сплавы палладия только в последнее время получают некоторое распространение в ювелирном производстве. По устойчивости к потускнению на воздухе палладий практически не уступает платине и имеет ряд преимуществ: более интенсивный белый цвет, лучшую обрабатываемость давлением, значительно более низкую стоимость. В СССР предусмотрены два сплава палладия: 500 пробы (50 % Pd, 45 % Ag и 5 % Ni) и 850 пробы (85 % Pd, 13 % Ag и 2 % Ni) [895].

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Стандартизованные благородные металлы, сплавы и изделия из них

Химический состав золота и сплавов

Химический состав золота в слитках (ОСТ 48-79—83) для промышленных целей приведен в табл. П.1.

Золото с содержанием основного вещества 99,999 % и 99,9999 % поставляется по отдельным ТУ.

ТАБЛИЦА П.1

Марка	Au, %, не менее	Примеси, % (по массе), не более				
		Ag	Pt	Pd	Cu, Pb, Fe, Zn, Bi, Sb, Sn, Rh, Mn (каждого)	всего
ЗлА-1п	99,99	0,005	0,0005	0,0005	0,0005	0,01
ЗлА-2	99,98	—	0,005	0,005	—	0,02

Химический состав золота (ГОСТ 6835—80), поставляемого промышленности в виде полос, лент, проволоки, фольги, прутков, трубок и других изделий, приведен в табл. П.2.

ТАБЛИЦА П.2

Марка	Au, %, не менее	Примеси, % (по массе), не более						
		Fe	Pb	Ag	Sb	Cu	Bi	Всего
Зл999,9	99,99	0,004	0,003	0,008	0,001	0,007	0,002	0,01
Зл999	99,90	0,035	0,003	0,020	0,002	0,012	0,002	0,10

Химический состав основных сплавов золота (ГОСТ 6835—80), которые поставляются промышленности в виде полос, ленты, фольги, проволоки, трубок, прутков и других изделий, приводится в табл. П.3.

Химический состав серебра и сплавов

Химический состав серебра (ОСТ 48-78—83), поставляемого в слитках, приведен в табл. П.4.

Химический состав серебра (ГОСТ 6836—80), поставляемого промышленности в виде полос, лент, проволоки, фольги, прутков, труб и других изделий, приведен в табл. П.5.

Сплавы на основе серебра, широко применяемые в промышленности в виде полос, лент, фольги, проволоки, труб, прутков, и их химический состав (ГОСТ 6836—80) приводятся в табл. П.6.

Химический состав серебряных припоев

Серебряные припои поставляют в виде проволоки, полос, ленты, а также в виде гранул и порошка.

Химический состав серебряных припоев (ГОСТ 19738—74) приведен в табл. П.7.

ТАБЛИЦА П.3

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Марка	Компоненты, %					Примеси, %, не более					
	Au	Ag	Cu	Pt	Pd	Pb	Fe	Sb	Bi	Σ Pt, Pd, Σ Ir, Rh	примесей норми-руемых
ЗлСр990—10	99,0±0,3	1±0,3	—	—	—	0,003	0,05	0,005	0,005	—	0,1
ЗлСр750—250	75,0±0,3	25±0,3	—	—	—	0,005	0,18	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСр600—400	60,0±0,3	40±0,3	—	—	—	0,005	0,18	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСр583—417	58,3±0,3	41,7±0,3	—	—	—	0,005	0,18	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ990—5	99,0±0,3	0,5±0,2	Ост.	—	—	0,003	0,05	0,003	0,003	—	0,06
ЗлСрМ980—15	98,0±0,3	1,5±0,3	»	—	—	0,003	0,08	0,003	0,003	—	0,09
ЗлСрМ970—20	97,0±0,3	2,0±0,3	»	—	—	0,003	0,08	0,003	0,003	—	0,09
ЗлСрМ960—30	96,0±0,3	3,0±0,5	»	—	—	0,003	0,08	0,003	0,003	—	0,09
ЗлСрМ958—20	95,8±0,3	2,0±0,5	»	—	—	0,003	0,08	0,003	0,003	—	0,09
ЗлСрМ950—25	95,0±0,3	2,5±0,5	»	—	—	0,003	0,08	0,003	0,003	—	0,09
ЗлСрМ930—45	93,0±0,3	4,5±0,5	»	—	—	0,003	0,08	0,003	0,003	—	0,09
ЗлСрМ900—40	90,0±0,3	4,0±0,5	»	—	—	0,003	0,08	0,003	0,003	—	0,09
ЗлСрМ750—125	75,0±0,3	12,5±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ750—150	75,0±0,5	15,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,17
ЗлСрМ583—80	58,3±0,3	8,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ583—200	58,3±0,3	20,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ583—300	58,3±0,3	30,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ500—100	50,0±0,3	10,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ500—200	50,0±0,3	20,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ375—20	37,5±0,3	2,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ375—100	37,5±0,3	10,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ375—160	37,5±0,3	16,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлСрМ333—333	33,3±0,3	33,0±0,5	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлМ980	98,0±0,3	—	»	—	—	0,005	0,1	0,005	0,005	—	0,11
ЗлМ916	91,6±0,3	—	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлМ900	90±0,3	—	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,16
ЗлМ583	58,3±0,3	—	»	—	—	0,005	0,15	0,005	0,005	—	0,28
ЗлПл—2	98,0±0,3	—	»	2,0±0,3	—	0,003	0,03	—	—	0,08	0,11
ЗлПл—5	95,0±0,3	—	»	5±0,3	—	0,003	0,03	—	—	0,08	0,11
ЗлПл—7	93,0±0,4	—	»	7±0,4	—	0,003	0,03	—	—	0,08	0,11
ЗлПл—10	90,0±0,4	—	»	10±0,4	—	0,003	0,03	—	—	0,08	0,11
ЗлПд—16	84,0±0,5	—	»	—	16±0,5	0,003	0,03	—	—	0,10	0,13
ЗлПд—20	80,0±0,5	—	»	—	20±0,5	0,003	0,03	—	—	0,10	0,13
ЗлПд—40	60,0±0,5	—	»	—	40±0,5	0,003	0,03	—	—	0,10	0,13
ЗлПдПл30—10	60,0±0,6	—	»	10±0,5	30,0±0,5	0,003	0,03	—	—	0,15	0,18
ЗлН—5	95,0±0,5	Ост.	»	—	—	0,005	0,10	0,005	0,005	—	0,11
ЗлМНЦ12,5—10—2,5	75±0,5	10±0,5	»	2,5±0,5	—	0,005	0,10	0,005	0,005	—	0,11

Примечание. В сплаве марки ЗлСрМ750—150 примесь Р не должна превышать 0,005 %.

ТАБЛИЦА П.4

Марка	Ag, %, не менее	Примеси, % (по массе), не более			
		Au	Σ Pt, Pd	Fe	Pb
СрА-1	99,99	0,0006	0,001	0,001	0,002
СрА-2	99,98	0,0006	0,001	0,002	0,003

Продолжение табл. П.4

Марка	Ag, %, не менее	Примеси, % (по массе), не более				Всего
		Bi	Sb	Te	Zn	
СрА-1	99,99	0,001	0,001	0,002	0,002	0,01
СрА-2.	99,98	0,002	0,002	0,004	0,003	0,02

Примечания: Графа «Всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Cu, Rh, Ni.

Ag в слитках с содержанием основного вещества 99,999; 99,9999 % и более поставляются по отдельным техническим условиям.

Химический состав материалов порошковой металлургии, содержащих серебро

Химический состав серебросодержащих материалов порошковой металлургии приведен в табл. П.8 (ГОСТ 19725—74, ГОСТ 13333—83).

Эти материалы, как правило, применяются для изготовления электрических контактов.

Химический состав платины и сплавов

Химический состав Pt в порошке (ГОСТ 14837—79) приведен в табл. П.9.

Химический состав платины, поставляемой в слитках (ГОСТ 12341—81), приведен в табл. П.10.

ТАБЛИЦА П.5

Марка	Ag, %, не менее	Примеси, % (по массе), не более					Всего
		Pb	Fe	Sb	Bi	Cu	
Ср999,9	99,99	0,003	0,004	0,001	0,002	0,008	0,01
Ср999	99,9	0,003	0,035	0,002	0,002	0,015	0,1

Платина с более низким содержанием отдельных примесей поставляется по согласованию с потребителем.

В табл. П. 11 приведен химический состав изделий из платины (ГОСТ 13498—79). Поставляется в виде полос, ленты, фольги, проволоки, прутков, труб и других изделий.

ТАБЛИЦА П.6

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

Марка	Компоненты, %			Примеси, %, не более					
	Ag	Pt, Pd	Cu	Pb	Fe	Sb	Bi	Σ Pt, Ir, Σ Rh, Au	нормируемых примесей
СрМ970	97,0±0,3	—	Ост.	0,004	0,08	0,002	0,002	—	0,09
СрМ960	96,0±0,3	—	»	0,004	0,08	0,002	0,002	—	0,09
СрМ950	95,0±0,3	—	»	0,004	0,10	0,002	0,002	—	0,20
СрМ940	94,0±0,3	—	»	0,004	0,10	0,002	0,002	—	0,20
СрМ925	92,5±0,3	—	»	0,004	0,10	0,002	0,002	—	0,20
СрМ916	91,6±0,3	—	»	0,004	0,10	0,002	0,002	—	0,25
СрМ900	90,0±0,3	—	»	0,004	0,10	0,002	0,002	—	0,25
СрМ875	87,5±0,3	—	»	0,004	0,10	0,002	0,002	—	0,30
СрМ800	80,0±0,3	—	»	0,005	0,13	0,002	0,002	—	0,30
СрМ770	77,0±0,5	—	»	0,005	0,13	0,002	0,002	—	0,30
СрМ750	75,0±0,5	—	»	0,005	0,13	0,002	0,002	—	0,30
СрМ500	50,0±0,5	—	»	0,005	0,13	0,002	0,002	—	0,30
СрПл-4	96,0±0,4	4±0,4 Pt	—	0,005	0,03	—	—	0,15	0,25
СрПл-12	88,0±0,4	12±0,4 Pt	—	0,005	0,03	—	—	0,15	0,25
СрПд-20	80,0±0,4	20±0,4 Pd	»	0,004	0,04	—	0,002	0,15	0,19
СрПд-30	70,0±0,5	30±0,5 Pd	»	0,004	0,04	—	0,002	0,15	0,19
СрПд-40	60,0±0,5	40±0,5 Pd	»	0,004	0,04	—	0,002	0,15	0,19
СрПдМ-30-20	50,0±0,8	30±0,6 Pd	»	0,004	0,04	—	0,002	0,15	0,19

Примечание. По согласованию с потребителем допускается изготовление сплава марки СрМ875 (вторичный) с содержанием суммы примесей до 1 %.

ТАБЛИЦА П.7

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИПОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

Марка	Компоненты, %										Примеси, %, не более			
	Ag	Cu	Zn	Sn	Mn	Sb	P	Cd	Ni	Pb	Pb	Fe	Bi	Σ определяемых примесей
ПСр72	72,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	—	—	—	—	0,005	0,15	0,005	0,15
ПСр71	71,0±0,5	»	—	—	—	—	1,0±±0,2	—	—	—	0,005	0,15	0,005	0,15
ПСр70	70,0±0,5	26,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	—	—	—	0,100	0,15	0,005	0,20
ПСрМО68—27—5	68,0±0,5	Ост.	—	5,0±0,5	—	—	—	—	—	—	0,005	0,15	0,005	0,15
ПСр65	65,0±0,5	20,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	—	—	—	0,120	0,15	0,005	0,20
ПСр62	62,0±0,5	28,0±1,0	—	Ост.	—	—	—	—	—	—	0,005	0,15	0,005	0,15
ПСр50	50,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	—	—	—	—	0,005	0,15	0,005	0,15
ПСр50Кд	50,0±0,5	16,0±0,1	16,0±1,0	—	—	—	—	Ост.	—	—	0,120	0,15	0,005	0,20
ПСрКдМ50—34—16	50,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	—	34,0±±1,0	—	—	0,005	0,15	0,005	0,15
ПСр45	45,0±0,5	30,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	—	—	—	0,100	0,15	0,005	0,30
ПСрМЦКд45—15—16—24	45,0±0,5	Ост.	16,0±1,0	—	—	—	—	24,0±±1,0	—	—	0,150	0,15	0,005	0,30
ПСр40	40,0±1,0	16,7±0,7	17,0±0,8	—	—	—	—	Ост.	0,3±±0,2	—	0,150	0,15	0,005	0,30
ПСр37,5	37,5±0,5	Ост.	5,5±0,5	—	8,2±±0,3	—	—	—	—	—	0,150	0,20	0,010	0,30
ПСр25	25,0±0,3	40,0±1,0	Ост.	—	—	—	—	—	—	—	0,150	0,15	0,010	0,30
ПСр25Ф	25,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	5,0±±0,5	—	—	—	0,010	0,15	0,010	0,15
ПСр15	15,0±0,5	»	—	—	—	—	4,8±±0,3	—	—	—	0,200	0,15	0,010	0,30
ПСр12М	12,0±0,3	52,0±1,0	Ост.	—	—	—	—	—	—	—	0,150	0,15	0,010	0,30
ПСр10	10,0±0,3	53,0±1,0	»	—	—	—	—	—	—	—	0,150	0,15	0,010	0,30
ПСрО10—90	10,0±0,5	—	—	Ост.	—	—	—	—	—	—	0,200	0,15	0,010	0,30
ПСрОСу8(ВПр—6)	8,0±0,5	—	—	»	—	7,5±±0,5	—	—	—	—	0,200	0,20	0,015	0,40
ПСрМО5(ВПр—9)	5,0±0,5	2,0±0,5	—	—	—	1,0±±0,2	—	—	—	—	0,200	0,20	0,015	0,40
ПСрОС3,5—95	3,5±0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0±0,3	—	0,15	0,010	0,15
ПСр3	3,0±0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	Ост.	—	0,15	0,010	0,15
ПСрО3—97	3,0±0,3	—	—	Ост.	—	—	—	—	—	—	0,200	0,15	0,010	0,30
ПСрОС3—58	3,0±0,4	—	—	57,8±1,0	—	0,5±±0,3	—	—	—	Ост.	—	0,15	0,010	0,15
ПСр3Кд	3,0±0,5	—	1,0±0,5	—	—	—	—	Ост.	—	—	0,200	0,15	0,010	0,30
ПСр2,5	2,5±0,3	—	—	5,5±0,5	—	—	—	—	—	Ост.	—	0,15	0,010	0,15
ПСр2,5С	2,5±0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	»	—	0,15	0,010	0,15
ПСр2	2,0±0,3	—	—	30,0±1,0	—	—	—	5,0±±0,5	—	»	—	0,15	0,010	0,15
ПСрОС2—58	2,0±0,3	—	—	58,8±1,0	—	0,5±±0,3	—	—	—	»	—	0,20	0,015	0,20
ПСр1,5	1,5±0,3	—	—	15,0±1,0	—	—	—	—	—	»	—	0,15	0,010	0,15
ПСр1	1,0±0,2	—	—	35,0±1,0	—	0,9±±0,4	—	2,5±±0,5	—	»	—	0,20	0,015	0,20

Примечание. Содержание Zn в сплавах ПСр 72 и ПСр 50 должно быть не более 0,007 %.

ТАБЛИЦА П.8

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

Марка	Компоненты, %							
	Ag	CdO	CuO	Ni	C (графит)	Cd	Fe	W
КМК-А00	99,9, не менее	—	—	—	—	—	—	—
КМК-А10м	85,0±0,5	Ост.	—	—	—	—	—	—
КМК-А20м	90,0±0,5	—	Ост.	—	—	—	—	—
КМК-А30	70,0±0,5	—	—	Ост.	—	—	—	—
КМК-А30м	70,0±0,5	—	—	»	—	—	—	—
КМК-А31	60,0±0,5	—	—	»	—	—	—	—
КМК-А31м	60,0±0,5	—	—	»	—	—	—	—
КМК-А32	68,0±0,5	—	—	»	3,0±0,3	—	—	—
КМК-А40	95,0±0,5	—	—	»	Ост.	—	—	—
КМК-А50	76,5±0,5	—	—	0,8±0,1	—	Ост.	0,4±0,1	—
КМК-А45	45,0±3,0	—	—	2,5±1,0	—	—	—	Ост.
КМК-А25	26,0±3,0	—	—	2,7±0,5	—	—	—	»

Примечание. В сплаве марки КМК—А25 примесь Cu не более 0,5%.

ТАБЛИЦА П.9

Марка	Pt, % не менее	Примеси, %, не более							
		Σ Pd, Ir, Rh, Ru	Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al	Sb	всего
ПлАП—0	99,98	0,15	—	—	0,003	0,002	—	—	—	0,02
ПлАП—1	99,95	0,025	0,005	0,005	0,011	0,005	0,001	0,005	0,001	0,05
ПлАП—2	99,90	0,050	0,005	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,10

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Mg, Cu, Ni и летучих.

ТАБЛИЦА П.10

Марка	Pt, %, не менее	Примеси, %, не более							
		Σ Pd, Ir, Rh, Ru	Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al	Sb	всего
ПлА-0	99,98	0,015	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,02
ПлА-1	99,95	0,025	0,005	0,005	0,01	0,005	0,001	0,005	0,001	0,05
ПлА-2	99,90	0,050	0,005	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,10

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg и Zn.

ТАБЛИЦА П.11

Марка	Pt, %, не менее	Примеси, %, не более						
		Σ Pd, %, не менее	Au	Pb	Si	Fe	всего
Пл99,93	99,93	0,04	0,008	0,006	0,005	0,010	0,07
Пл99,9	99,9	0,07	0,01	0,006	0,006	0,010	0,10
Пл99,8	99,8	0,13	0,01	0,006	0,006	0,025	0,20

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ni, Al, Sb, Zn, Sn и Ag.

Химический состав основных сплавов на основе платины (ГОСТ 13498—79), которые поставляются промышленности в виде полос, лент, фольги, проволоки, прутков, труб и других изделий, приведен в табл. П.12.

Химический состав палладия и сплавов

Химический состав палладия, поставляемого в порошке (ГОСТ 14836—82), приведен в табл. П.13.

Химический состав Pd, поставляемого в слитках (ГОСТ 12340—81), приведен в табл. П.14.

Палладий с более низким содержанием отдельных примесей поставляется по согласованию с потребителем.

Химический состав палладия (ГОСТ 13462—79), поставляемого промышленности в виде полос, ленты, проволоки, фольги, прутков, трубок и других изделий, приведен в табл. П.15.

Химический состав основных сплавов на основе палладия (ГОСТ 13462—79), которые поставляются промышленности в виде полос, ленты, проволоки, фольги, прутков, трубок и других изделий, приведен в табл. П.16.

Химический состав родия

Химический состав родия в порошке (ГОСТ 12342—81) приведен в табл. П.17.

Химический состав родия в полуфабрикатах (ГОСТ 13096—67) в виде проволоки, прутков, полос, фольги и других изделий приведен в табл. П.18.

Химический состав иридия

Химический состав иридия в порошке (ГОСТ 12338—81) приведен в табл. П.19.

Химический состав иридия в полуфабрикатах (ГОСТ 13099—67) в виде полос, фольги, проволоки, прутка и других изделий приведен в табл. П.20.

Химический состав рутения, осмия

Рутений и осмий применяются в промышленности в виде порошка.

Химический состав рутения (ГОСТ 12343—79) приведен в табл. П.21.

Химический состав осмия в порошке (ГОСТ 12339—79) приведен в табл. П.22.

Определение химического состава благородных металлов и сплавов проводится методами, предусмотренными государственными стандартами и заводскими методиками, утвержденными в установленном порядке.

Продукция из благородных металлов и сплавов

Порошки из Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os выпускаются по ГОСТ 14837—79, ГОСТ 14836—82, ГОСТ 12342—82, ГОСТ 12338—81, ГОСТ 12343—79 и ГОСТ 12339—79 соответственно. Размер частиц порошка Pt и Pd не превышает 1,6 мм, Rh и Ir—0,8 мм, Ru и Os—1 мм. Порошки из Au и Ag поставляются по отдельным ТУ.

Слитки из Au, Ag, Pt и Pd поставляют по ОСТ 48-79—83, ОСТ 48-78—83, ГОСТ 12341—81 и ГОСТ 12340—81 соответственно. Форма слитка из Au и Ag трапецеидального сечения; масса 11—13,3 и 28—32 кг соответственно. Слитки из Pt и Pd прямоугольного сечения; масса 5,5 и 3,5 кг соответственно.

Полосы и листы из Au, Ag, Pt, Pd, Ir и сплавов поставляются промышленности по ГОСТ 7221—80, ГОСТ 24718—81 толщиной от 0,1 до 10 мм в твердом (нагартованном) и мягком (отожженном) состояниях.

Полосы из припоев, содержащих Ag, выпускаются по ГОСТ 19739—74 толщиной от 0,10 до 5,0 мм.

Фольга из Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir и сплавов поставляется по ГОСТ 24552—81 и ГОСТ 24353—80 толщиной от 0,003 до 0,090 мм.

Аноды из Au и Ag выпускаются по ГОСТ 25475—82 и ГОСТ 25474—82 соответственно. Толщина анодов из Au от 0,1 до 5,0 мм, из Ag от 2 до 10 мм.

Сусальное золото и серебро выпускают по ГОСТ 6902—75.

Проволока из Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir и сплавов общего назначения выпускается по ГОСТ 7222—75, ГОСТ 18389—73, ГОСТ 18390—73, ГОСТ 19351—74 соответственно. Проволоку из Au, Ag и сплавов выпускают диаметром от 0,02 до 10,0 мм, из Pt, Pd и сплавов — от 0,02 до 6,0 мм, из Rh — от 0,06 до 3,0 мм, из Ir — от 0,1 до 3,0 мм.

Проволоку из Pt и сплавов Pt с Rh для термоэлектрических термометров изготавливают по ГОСТ 10821—75 диаметром от 0,1 до 1,0 мм и поставляют комплектно.

Проволоку из Pt марок Пл0, Пл1, Пл2, Пл2А, Пл3 для термометров сопротивления и других целей поставляют по ГОСТ 21007—75 диаметром от 0,02 до 6,0 мм.

Проволоку из припоев, содержащих Ag, поставляют по ГОСТ 19746—74 диаметром от 0,15 до 6,0 мм.

Электрические контакты из благородных металлов и сплавов, в том числе из материалов порошковой металлургии, поставляют по ГОСТ 21932—76, ГОСТ 25852—83, ГОСТ 19725—74, ГОСТ 3884—77, ГОСТ 13333—83.

Катализаторные сетки из сплавов, содержащих Pt, выпускают по ГОСТ 3193—74 с количеством ячеек на 1 см² 1024 шт.

Технические изделия из благородных металлов и сплавов в виде лабораторной аппаратуры, принадлежностей, посуды поставляются промышленности по ГОСТ 6563—75.

ТАБЛИЦА П.12

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

Марка	Компоненты, %							Примеси, %, не более									
	Pt	Ir	Rh	Pd	Ru	Cu	Ni	Σ Pd, Ir, Rh, Au	Σ Pd, Ir, Au	Σ Rh, Ir Au	Σ Ir, Au	Fe	Pb	Sb	Si	Zn	Σ нормируемых
ПлИ-5	94,7-95,3	4,7-5,3	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлИ-10	89,7-90,3	9,7-10,3	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлИ-15	84,6-85,4	14,6-15,4	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлИ-17,5	82,1-82,9	17,1-17,9	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлИ-20	79,5-80,5	19,5-20,5	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлИ-25	74,0-76,0	24,0-26,0	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлИ-30	69,0-71,0	29,0-31,0	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлРд-5	94,7-95,3	—	4,7-5,3	—	—	—	—	—	0,15	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлРд-7	92,7-93,3	—	6,7-7,3	—	—	—	—	—	0,15	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлРд-10	89,7-90,3	—	9,7-10,3	—	—	—	—	—	0,15	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлРд-20	79,6-80,4	—	19,6-20,4	—	—	—	—	—	0,15	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлРд-30	69,5-70,5	—	29,5-30,5	—	—	—	—	—	0,15	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлРд-40	59,5-60,5	—	39,5-40,5	—	—	—	—	—	0,15	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлПд-10	89,6-90,4	—	—	9,6-10,4	—	—	—	—	0,15	—	—	0,04	—	—	—	—	0,19
ПлПд-15	84,5-85,5	—	—	14,5-15,5	—	—	—	—	—	0,15	—	0,03	—	—	—	—	0,18
ПлПд-20	79,5-80,5	—	—	19,5-20,5	—	—	—	—	—	0,15	—	0,03	—	—	—	—	0,18
ПлРу-8	91,6-92,4	—	—	—	7,6-8,4	—	—	—	—	0,15	—	0,03	—	—	—	—	0,18
ПлРу-10	89,5-90,5	—	—	—	9,5-10,5	—	—	0,20	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,24
ПлМ-2,5	97,2-97,8	—	—	—	—	—	—	0,20	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,24
ПлМ-8,5	91,1-91,9	—	—	—	—	2,2-2,8	—	0,20	—	—	—	0,035	—	—	—	—	0,23
ПлН-4,5	95,1-95,9	—	—	—	—	8,1-8,9	—	0,20	—	—	—	0,035	—	—	—	—	0,23
ПлПдРд—4 — 3,5	92,2-92,8	—	—	3,8-4,2	3,3-3,7	—	4,1-4,9	0,20	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,24
ПлРд-7,5	92,2-92,8	—	7,3-7,7	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,03	0,013	0,005	0,007	0,01	0,11
ПлПдРдРу-15-3,5-0,5	80,3-81,7	—	3,1-3,9	14,5-15,5	0,2-0,8	—	—	—	0,12	—	—	0,03	0,013	0,005	0,007	0,01	0,18
						—	—	—	—	—	0,05	0,03	0,013	0,005	0,007	0,01	0,11

ТАБЛИЦА П.13

Марка	Pd, %, не менее	Примеси, %, не более							
		Σ Pt, Ir, Rh, Ru	Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al	Всего
ПдАП-0	99,98	0,015	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,002	0,02
ПдАП-1	99,95	0,025	0,005	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005	0,05
ПдАП-2	99,90	0,050	0,010	0,010	0,02	0,005	0,005	0,005	0.10

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg, Zn и летучих.

ТАБЛИЦА П.14

Марка	Pd, %, не менее	Примеси, %, не более							
		Σ Pt, Ir, Rh, Ru	Au	Pb	Si	Fe	Sn	Al	всего
ПдА—0	99,98	0,015	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002	0,02
ПдА—1	99,95	0,025	0,005	0,005	0,005	0,01	0,001	0,005	0,05
ПдА—2	99,90	0,050	0,010	0,005	0,005	0,02	0,005	0,005	0,10

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg.

ТАБЛИЦА П.16

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Марка	Компоненты, %					Примеси, %, не более					
	Pd	Ir	Ag	Co	Cu	Σ Pt, Rh, Au	Σ Pt, Ir, Rh, Au	Fe	Pb	Bi	Σ нормируемых примесей
ПдИ—10	89,7—90,4	9,6—10,3	—	—	—	0,18	—	0,05	—	—	0,23
ПдИ—18	81,6—82,5	17,5—18,4	—	—	—	0,18	—	0,05	—	—	0,23
ПдСр—20	79,5—80,5	—	19,5—20,5	—	—	—	0,19	0,05	0,004	0,002	0,25
ПдСр—30	69,5—70,5	—	29,5—30,5	—	—	—	0,19	0,05	0,004	0,002	0,25
ПдСр—40	59,5—60,5	—	39,5—40,5	—	—	—	0,19	0,05	0,004	0,002	0,25
ПдСрК—35—5	59,2—60,8	—	34,4—35,6	4,5—5,5	—	—	0,19	0,05	0,003	0,002	0,24
ПдСрМ—36—4	59,2—60,8	—	35,4—36,6	—	3,5—4,5	—	0,19	0,04	0,003	0,002	0,23

ТАБЛИЦА П.17

Марка	Rh, %, не менее	Примеси, %, не более									
		Σ Pt, Pd, Ir, Ru, Os	Au	Ag	Pb	Fe	Ba	Si	Mg	летучие	всего
РдА-0	99,97	0,01	0,002	0,002	0,004	0,01	0,004	0,004	0,001	0,01	0,03
РдА-1	99,95	0,02	0,002	0,003	0,005	0,01	0,005	0,005	0,001	0,01	0,05
РдА-2	99,90	0,03	0,002	0,003	0,005	0,02	0,005	0,005	0,003	0,02	0,10

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Cu, Ni, Ti и Al.

ТАБЛИЦА П.15

Марка	Pd, %, не менее	Примеси, %, не более					
		Σ Pt, Ir, Rh	Au	Pb	Si	Fe	всего
Пд99,9	99,90	0,06	0,006	0,006	0,005	0,03	0,10
Пд99,8	99,80	0,13	0,01	0,006	0,006	0,04	0,20

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, а также примеси Ni и Sn.

ТАБЛИЦА П.18

Марка	Rh, %, не менее	Примеси, %, не более						
		Σ Pt, Pd, Ir	Au	Fe	Pb	Si	Ba	всего
Рд99,9	99,90	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,005	0,10
Рд99,8	99,80	0,09	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,20

Примечание. Графа «Всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ni, Cu и Al.

ТАБЛИЦА П.19

Марка	Ir, %, не менее	Примеси, %, не более				
		Σ Pt, Pd, Ru, Rh, Os	Au	Pb	Fe	Si
ИА-0	99,97	0,010	0,002	0,004	0,002	0,002
ИА-1	99,95	0,020	0,002	0,005	0,01	0,002
ИА-2	99,90	0,045	0,002	0,010	0,02	0,005

Продолжение

Марка	Ir, %, не менее	Примеси, %, не более				
		Ba	Mg	Al	летучие	всего
ИА-0	99,97	0,002	0,001	0,004	0,01	0,03
ИА-1	99,95	0,002	0,001	0,004	0,01	0,05
ИА-2	99,90	0,005	0,003	0,005	0,01	0,10

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Ni, Cu.

ТАБЛИЦА П.20

Марка	Ir, %, не менее	Примеси, %, не более						
		Σ Pt, Pd, Rh	Au	Fe	Pb	Si	Ba	всего
И99,9	99,90	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,005	0,10
И99,8	99,80	0,09	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,20

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примеси Ni, Cu, Al.

ТАБЛИЦА П.21

Марка	Ru, %, не менее	Примеси, %, не более						
		Au	Fe	Pb	Ba	Si	Al	всего
РуА-0	99,97	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,03
РуА-1	99,95	0,002	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,05
РуА-2	99,90	0,002	0,02	0,010	0,005	0,010	0,005	0,10

Примечание. Графа «всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Ag, Cu, Ni, Mg, Pt, Pd, Rh, Ir, O_2 и летучих примесей.

ТАБЛИЦА П.22

Марка	Os, %, не менее	Примеси, %, не более		
		Au	Fe	всего
ОсА-0	99,97	0,002	0,01	0,03
ОсА-1	99,95	0,002	0,01	0,05
ОсА-2	99,90	0,002	0,03	0,10

Примечание. Графа «Всего» включает сумму примесей, указанных в таблице, и примесей Pt, Pd, Ir, Rh, Ag, Cu, Ni, Si, Al, Mg, Ba, Na.

2. Электролиты и реактивы для выявления структуры благородных металлов и их полировки

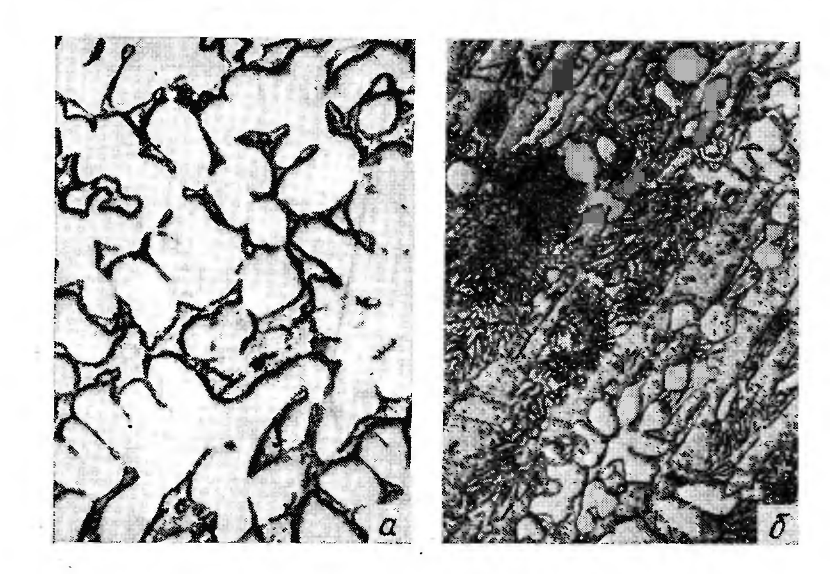
2.1. Выявление структуры благородых металлов

Выявление структуры благородных металлов химическим методом

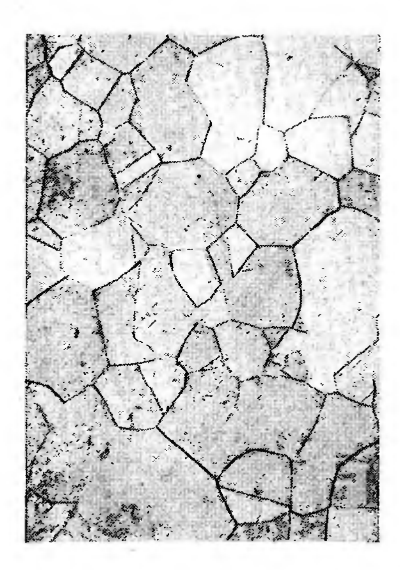
Благородные металлы обладают высокой коррозионной стойкостью, поэтому выявление их структуры представляет собой в ряде случаев непростую задачу.

Химический метод выявления структуры наиболее прост и доступен для исследователей и в ряде случаев имеет высокую ценность при прямом изучении макро- и микроструктуры.

Данным способом успешно решаются вопросы по изучению структуры литых металлов и их сплавов, распределению фаз и включений,



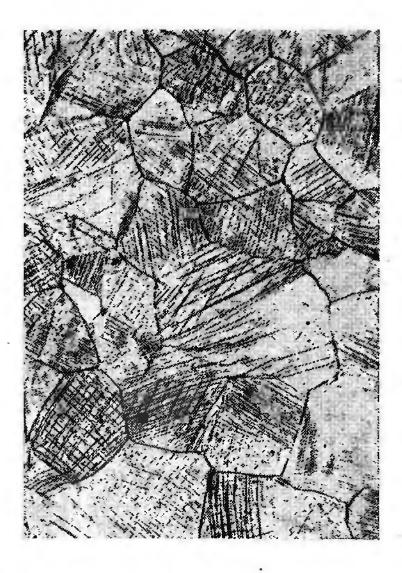
П.1. Микроструктура сплавов Pt—Gd с 31,3 % (по массе) Gd (*а*) и 33,7 % (по массе) Gd (*б*), литое состояние, реактив для электротравления № 7. ×630



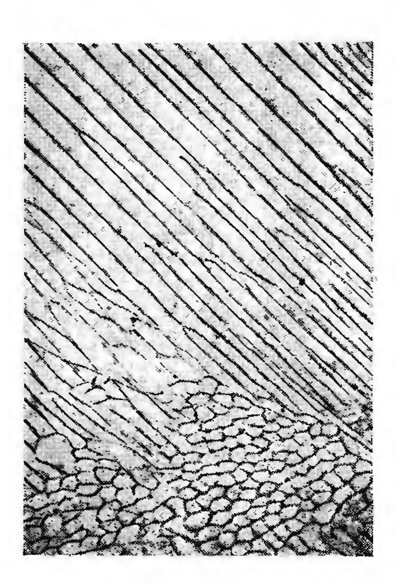
П.2. Микроструктура отожженного при 850 °С сплава Pd—5Pb. Реактив для химического травления № 27. ×100



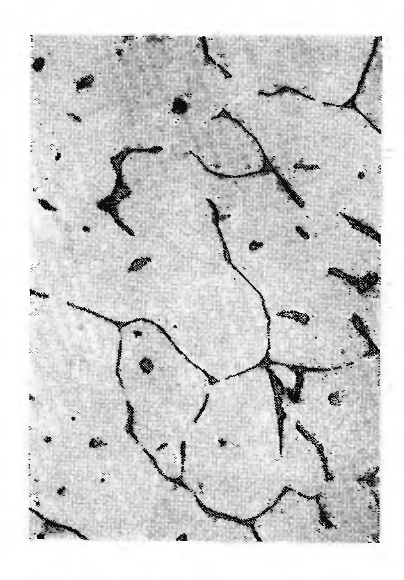
П.3. Микроструктура закаленного с 1000 °С сплава PdTi. Реактив для химического травления № 27. ×200



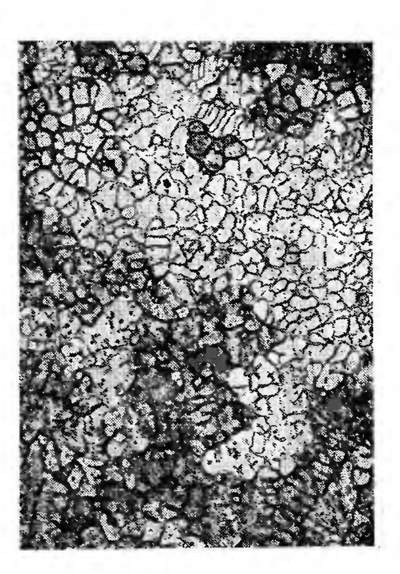
П.4. Микроструктура отожженного после деформации на 10 % сплава Pd—6Ru. Реактив для химического травления № 27. ×100



П.5. Микроструктура литого сплава Pd—In—Ru. Реактив для химического травления № 27. ×200



П.6. Микроструктура отожженного при 1000 °С сплава Ru — 1 % (ат.). Реактив для электротравления № 14. ×340



П.7. Микроструктура сплава. Реактив для химического травления № 27. ×125

ТАБЛИЦА П.23

РЕАКТИВЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ [896]

Реактив, №	Металл	Состав, реактива	Особенности применения
1	2	3	4
1	Au и его сплавы	Состав . . I II III HNO_3, мл 10 10 10 HCl, мл . 30 100 50 Вода (дистил.), мл — — 60	Состав I готовят за 24 ч до употребления; травят натиранием тампоном 5—60 с, иногда с добавлением глицерина. Составы II и III применяют холодными и нагретыми. Состав III может дать пленку, удаляемую раствором NH_4OH
2	Сплавы Au с Zn, Cd, Pb и др.	1,25 г иода кристаллического; 1,25 г иодистого калия; 1,25 мл воды; 100 мл этилового спирта	Образующуюся пленку удаляют водным раствором $NaHSO_2$
3	Au	5 мл азотной кислоты; 20—30 мл соляной кислоты; 20—30 мл глицерина	Натирание тампоном несколько мин
4	Сплавы Au с Ni	Насыщенный водный раствор сернистого калия	Погружение в течение 1—5 мин
5	Au и его сплавы	50 мл 5—20 %-ного р-ра цианистого калия; 50 мл 5—20 %-ного р-ра персульфата аммония	Погружение или смачивание тампоном. Возможно добавление 1—2 мл 3 %-ного р-ра иодистого калия в воде
6	Au	2 г брома; до 100 мл соляной кислоты	1—30 мин
7	Выявление монокристальности Au	$KCN(NH_4)_2S_2O_8$	—
8	Ag и серебряные припои	Персульфат аммония 10 %-ный водный р-р (надсернокислый аммоний)	Травление до 15 мин
9	Сплавы Ag с Zn, Pb, As и др.	1—50 г иода; 100 мл этилового спирта. Соляная кислота в зависимости от состава сплава	—
10	Серебряные припои	2%-ный водный раствор хлорного железа	10—60 с

1	2	3	4
11	Сплавы Ag с Cu	2%-ный водный раствор хлорного железа; 20—30 мл перекиси водорода.	Непосредственно перед употреблением
12	Сплавы Ag	5—20 г трехокиси хрома; до 100 мл воды	Травление погружением 1—30 с
13	Ag и сплавы (полирование)	10 г трехокиси хрома; 10 мл соляной кислоты; 100 мл воды	Соляную кислоту добавлять перед употреблением
14	Сплавы Ag с Zn, Cd	3 г трехокиси хрома; 2,5—5 мл серной кислоты; 75 мл воды	Для выявления фигур травления на Ag следует травление чередовать с полировкой
15	Сплавы Ag	5 мл уксусной кислоты; до 100 мл этилового спирта	Погружение или натирание
16	Ag плоскости (100) и (111)	5 г азотнокислого серебра; до 100 мл воды	Натирание тампоном
17	Ag и сплавы с Pd, Ni	100 мл 25%-ного раствора гидроксида аммония; до 100 мл перекиси водорода; 100 мл воды	Погружение в свежеприготовленный раствор до 1 мин и более; кол-во воды можно уменьшить
18	Ag и его сплавы	А. 100 мл воды; 100 мл фосфорной кислоты Б. 10 мл насыщенного раствора трехокиси хрома; 5 мл соляной кислоты; 80 мл воды	Перед употреблением к раствору А добавляют 1—2 мл раствора Б. Травят погружением до 2 мин. Предварительно полируют в растворе хромовой кислоты. Применяют для изучения дислокационной структуры
19	Ag, плоскости (100), (110) и (111)	5 г цианистого калия; 0,5 мл перекиси водорода; до 100 мл воды	
20	Ag и его сплавы	А. 50 мл азотной кислоты; 2 г двухромовокислого калия; 50 мл воды; Б. 1,5 г сернокислого натрия; 20 г оксида хрома; 100 мл воды	20%-ный водный раствор А и Б в равных объемах наносят на шлиф тампоном до образования пленки, которую смывают водой. Если пленка пристает плотно к поверхности шлифа, добавить р-р А, если ее нет — р-р Б
21	Ag, плоскости (100), (110), (111)	1 г брома; 15 мл уксусной к-ты ледяной; 25 мл соляной кислоты; 90 мл воды	

1	2	3	4
22	Ag и его сплавы	100 мл двухромовокислого калия; 2 мл хлористого натрия; 10 мл серной кислоты; 1000 мл воды	
23	Ag, монокристаллы	Концентрированная серная кислота	$t=50$—60 °C
24	Ag, монокристаллы	Насыщенный р-р двухромовокислого калия в 50%-ной серной кислоте	
25	Pt и ее сплавы	100 г гидроксида калия; 10 г азотнокислого калия; сернокислый калий; а также реактивы № 1, 3, 6	Травление несколько мин. в расплаве
26	Pd и сплавы	Азотная кислота	Подогреть и травить 2—3 мин
27	Pd и сплавы	Насыщенный раствор брома в спирте	Натирание тампоном
28	Сплавы Pd с Cu	3 г брома; до 100 мл воды	—
29	Pd и сплавы	48% азотной кислоты; 2% соляной кислоты; 50% воды; а также реактивы № 3, 5, 17	Натирание тампоном
30	Сплавы иридия	Реактив № 5	—
31	Сплавы осмия	Реактив № 3, 5	—

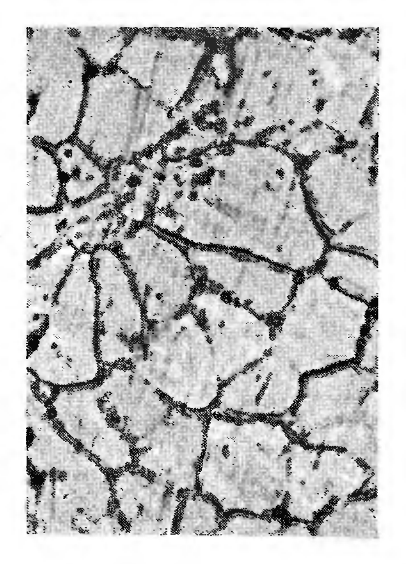
диффузионных процессов, полноты превращений при термической обработке, фрактографии. Ниже приводятся реактивы для химического травления структуры благородных металлов, состав которых опубликован в научно-технической литературе (табл. П. 23). Необходимо отметить, что структура тугоплавких благородных металлов химическим методом практически не выявляется.

2.2. Электролитическое полирование и травление благородных металлов

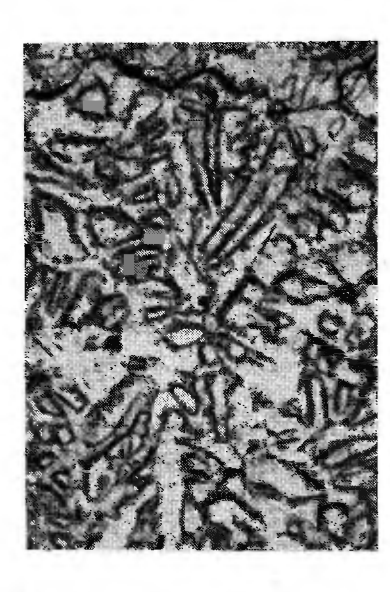
Электролитические методы обработки металлографических шлифов включают операции электротравления и электрополирования. Электролиты, в которых проводится электрополирование, могут быть использованы и для электротравления (как правило, при меньших значениях плотностей тока). Электрополирование находит все большее применение в промышленности для получения блестящей, полированной поверхности изделий.

Факторы, влияющие на процесс электролитической обработки.

Процесс электролитической обработки включает ряд этапов: подготовку исходной поверхности методом полирования или тонкого шлифова-



П.8. Микроструктура литого Ir с 0,05 % ZrC. Реактив для электротравления № 7. ×500



П.9. Микроструктура литого сплава Rh—5Os. Реактив для электротравления № 7. ×200



П.10. Микроструктура сплава RuAl. Реактив для электротравления № 15. ×200



П.11. Микроструктура сплава Ru—0,5С. Реактив для электротравления № 7. ×200

ния; подбор состава электролита; подбор режима работы, т. е. температуры, времени электрического режима; выполнение операций по прекращению действия электролита.

Электрополирование применяют обычно для повышения чистоты обработки поверхности на 2—3 класса. Для промышленных изделий предварительно обработанная поверхность должна соответствовать 7—9 классу. Для изучения металлографических шлифов достаточен более низкий класс обработки поверхности, так как сохраняющийся рельеф не мешает проведению исследований.

Для электрополирования листового материала, подвергавшегося предварительной деформации, механическую подготовку поверхности можно не проводить. При изучении неметаллических включений необходимо проводить довольно тонкую предварительную механическую полировку образцов с последующим кратковременным электрополированием для предотвращения выкрашивания хрупкой фазы.

Важное значение имеет тепловой и электрический режим работы. При низкой температуре обычно увеличивается вязкость электролита, процесс растворения замедляется и начинает проявляться травящее действие электролита. При высокой температуре резко возрастает скорость растворения, а перегрев прианодного слоя вызывает газообразование и ухудшение полирующей способности электролита.

Для каждой системы металл — электролит существует оптимальная плотность тока, обеспечивающая получение поверхности требуемого качества. Если плотность тока ниже или выше оптимальной, то происходит процесс травления с выявлением или без выявления структуры соответственно.

Реактивы для электрополирования благородных металлов

Благородные металлы не полируются в большинстве общеизвестных электролитов; количество электролитов для них весьма ограничено.

Ниже приводятся электролиты для электрополирования благородных металлов (табл. П.24).

Реактивы для электротравления благородных металлов и сплавов

Для выявления структуры чистых металлов, сплавов, соединений, тонкой структуры монокристаллов платиновой подгруппы в основном применяются методы электротравления, так как химическими методами выявить структуру затруднительно (рис. П.1 — П.21). В табл. П.25 приводятся составы электролитов и режимы электротравления.



П.12. Микроструктуры Ru после горячей деформации. Реактив для электротравления № 15. ×150

ТАБЛИЦА П.24

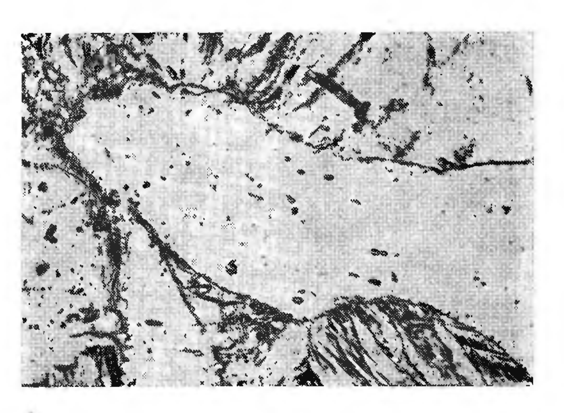
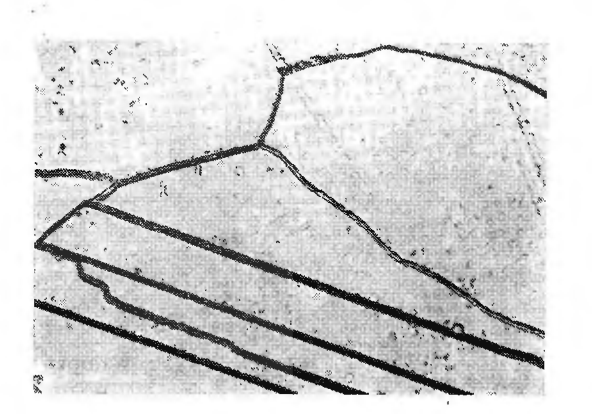
ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [897]

№ п/п	Состав электролита	Режим работы				
		напряжение, В	плотность тока, А/дм²	t, °С	время, мин	катод
1	2	3	4	5	6	7
	Золото и его сплавы					
1.	Хлорид золота (или соляная кислота) — 0,5 %; цианистый калий 10 %; ост. вода (образцы движущиеся)	1,5	15—20	25—30	1—4	Медь
2.	Цианистый калий — 67,5 г/л; сегнетова соль — 15 г/л; фосфорная кислота (d=1,69) — 18,5 г/л; аммиак (d=0,9) — 2,5 г/л (перемешивание электролита)	5—10	100—150	60	1—3	Графит
3.	Цианистый калий — (4—8) % (по массе); желтая кровяная соль — (4—20) % (по массе); дифосфат натрия — (1—5) % (по массе); едкое кали — (0,2—1,5) % (по массе); ост. вода	50—150	50—150	60—95	Неск.	—
4.	Хлористое золото — 2,5 г; цианистый калий — 4 г; углекислый калий — 2 г; вода — 50 мл	7,5	120	20—30	2—4	Тантал
5.	Состав . . . . *1* — *2* Цианистый калий, г . . . 67,5 — 75 Виннокислый калий или натрий, г . . . . 15 — 16 Желтая кровяная соль, г . 15 — 19 Фосфорная кислота (твердая), г . . . . 22,5 — 16 Аммиак, раствор, мл . . . 2,5 — 3,5 Цианистая медь, г . . . . — — 4 Вода, мм . . . . 1000 — 1000 (анод вращающийся; раствор надо пополнять свежим цианидом)	1,9—10 1,9—10	150 10—50	60 40—50	1—2 2—4	Графит »
6.	Тиомочевина — 25; серная кислота (d=1,84) — 3 г; уксусная кислота (ледяная) — 10 г	6—12	1,5—3,5	20—45	1—5	Графит
7.	Тиомочевина — 50 г/л; серная кислота — 5 г/л	6—12	3,5—6,5	50—60	2—5	»
8.	Тиомочевина — 25 г/л; серная кислота (d=1,84) — 3 мл/л; винная кислота — 10 г/л (для повышения растворимости тиомочевины добавляют антипиен)	6—12	—	—	—	Графит
9.	Сернокислая медь — (10—20) г; тиомочевина — (30—80) г; лимонная или уксусная кислота — (100—150) г; ортофосфорная кислота — (300—800) г/л	—	3—4	5—70	0,5	[898]
10.	Серная кислота — (10—75) г/л; тиомочевина — (60—95) г/л; роданистый аммоний — (2,5—250) г/л; молочная кислота — (2,5—10,0) г/л	—	6,5—30	22—50	1—2	[899]
	Серебро и его сплавы					
11.	Цианистосеребряный калий — 32,4 г; цианистый калий — 19,5 г; углекислый калий — 41,5 г; вода — 1000 мм (образец равномерно движется через раствор со скоростью 50—100 см/мин)	2,5	3,3	20	15—60	Серебро
12.	Цианистое серебро — 20 г/л; цианистый калий — 30 г/л,	1,2—1,3	1—1,2	18—25	3—4	»

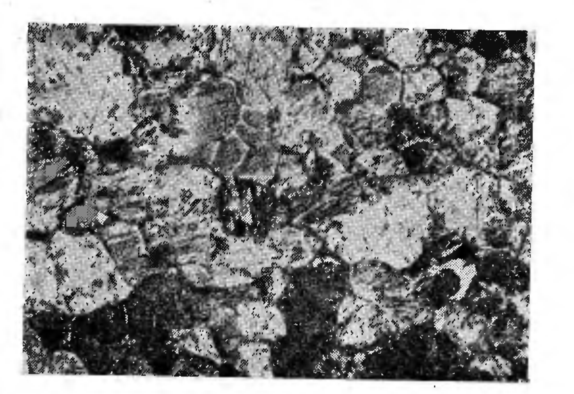
Продолжение табл. П.24

1	2	3	4	5	6	7
13.	Цианистый натрий — 100 г, желтая кровяная соль — 100 г; вода — 100 мл	2,5	0,5—3,0	20	Неск.	»
14.	Цианистый калий — 9 %; вода — 91 % (интенсивное движение образца)	40—60	200	20	1—2	»
15.	Цианистое серебро — 35 г; цианистый калий — 37 г; углекислый калий — 38 г; вода — 1000 мл	2,5—3	1—2	20	10	»
16.	Хлорная кислота (d=1,2) — 200 см³; этиловый спирт — 700 см³; глицерин — 100 см³ (интенсивное перемешивание электролита)	45—70	150	20	0,31	—
	Платина					
17.	Водный р-р хлористого калия — 120 ч. (по массе); соляная кислота — 1 ч. (по массе); хлористый аммоний — (10—20) ч. (по массе)	3	Переменный ток			Платина
18.	Насыщенный р-р хлорида кальция (d= =1,46 или 1,43 г/см³) — 100 мл; вода — 73 мл; соляная кислота конц. 6 мл (перед охлаждением р-р выдержать 1 ч при $t_{комн}$)	10	3	35—45	—	»
19.	Соляная кислота, 35%-ный р-р	3,6	Переменный ток			Платина или свинец
20.	Цианистый калий — 1 г; водный р-р аммиака — 5 мл; глицерин — 5 мл	1—5	Переменный ток			—
21.	Цианистый калий, 20 %-ный р-р	3	То же			Платина
22.	Хлористый натрий — 50 % (по массе); хлористый калий — 50 % (по массе)	1—3	10—15	660—600	3—6	»
23.	Хлористый магний — 52 % (по массе); хлористый калий — 48 % (по массе)	2—3	10—15	440	3—6	»
24.	Фтористый калий — 83 % (по массе); фтористый натрий — 17 % (по массе)	2—4	10—15	440	3—6	»
	Палладий и его сплавы					
25.	Соляная кислота, 10 %-ный р-р	3,6	Переменный ток			Платина или свинец
26.	Соляная кислота — 3 ч. (по массе); азотная кислота — 7 ч. (по массе)	3	То же			Платина
	Сплавы палладия с индием					
27.	Хлорная кислота (57 %-ная) — 4 ч. (по массе); соляная кислота конц. — 1 ч. (по массе); вода — 5 ч. (по массе)	—	0,1	20—60	5	Родий или платина
	Иридий					
28.	Насыщенный водный р-р хлорида калия 100 ч. (по массе); соляная кислота — 6 ч. (по массе); вода — 73 ч. (по массе)	12→3	Переменный ток; —	20—30		
29.	Последовательное полирование в насыщенном растворе: хлорид натрия — 80 %; соляная кислота — 20 %; затем в электролите № 18		Переменный ток			

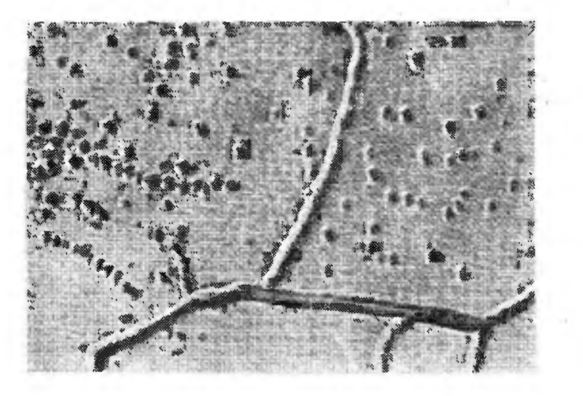
1	2	3	4	5	6	7
30.	Насыщенный р-р хлорида кальция	100		» »		[902]
31.	Углекислый аммоний, насыщенный р-р	30	—	20—30		Иридий [903]
32.	Цианистый калий, 20 %-ный водный р-р	2—15	Переменный ток			[9]
33.	Соляная кислота — 1 ч.; азотная кислота — 1 ч.; ортофосфорная кислота — 2 ч.	5—15	» »			Иридий [9]
34.	Электролит № 22	5	0,05	—	800	» [9]
	Родий					
35.	Азотнокислый натрий — 1 ч.; хлорид натрия — 1 ч.	—	Переменный ток			
	Рутений					
36.	Хлорная кислота, 10 %-ный раствор	24	Переменный ток	20—60	10	Нержавеющая сталь [904]
37.	Хлорид калия или едкое кали, 25 %-ный раствор	15—30	Переменный ток			[9]
38.	Реактив 18	10—7	20—10	0	—	[905]
	Осмий					
39.	Ортофосфорная кислота, 20 %-ный р-р; перекись водорода (несколько капель), а также реактив № 19	24	—	20—60	10	Тантал [906]

П.13. Микроструктуры Rh, отожженного после деформации. Реактив для электротравления № 8. ×100



П.14. Микроструктура литого Ru после бестигельной плавки. Реактив для электротравления № 14. ×150

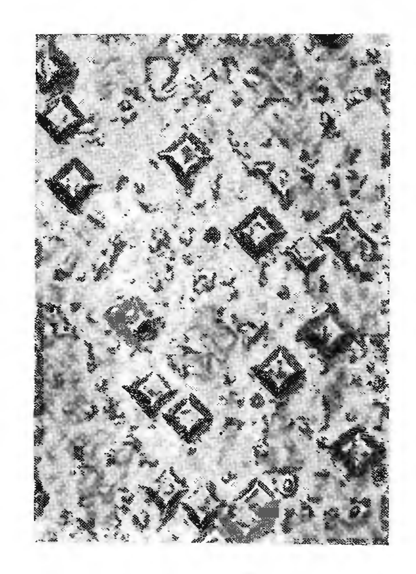


П.15. Субструктура монокристалла Pd, выявленная в 10 %-ном растворе (1 ч. HNO_3+1 ч. HCl) при постоянном токе. ×200

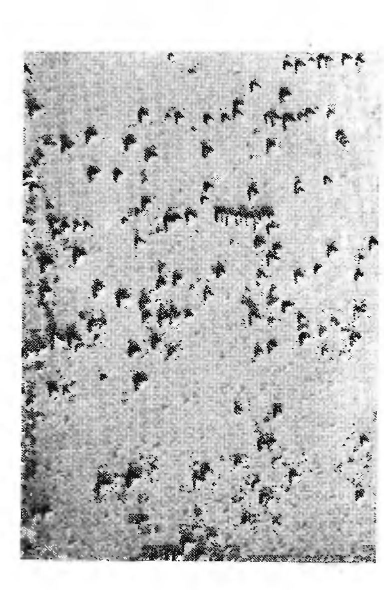
ТАБЛИЦА П.25

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОТРАВЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

№ п/п	Состав электролита	Режим работы: напряжение, В	плотность тока, 10^{-2} А/м²	температура, °С	время, мин	катод
1	2	3	4	5	6	7
			Золото и его сплавы			
1.	Соляная кислота — (10—30) %-ный раствор или 5 %-ный раствор цианистого калия	6	2—10	20—30	0,5	Графит
2.	Цианистый калий — 100 г/л		Переменный ток			Графит
		24	—	—	—	
			Серебро и его сплавы			
3.	Пиросериистокислый калий 40 г/л; серноватистокислый натрий 80 г/л		Постоянный ток			
		—	—	20	0,5—1	[264]
			Платина и ее сплавы			
4.	Соляная кислота (d=1,19) конц.	6—12	50	15—20	0,1	Графит
5.	Соляная кислота — 20 мл; вода — 80 мл; хлористый натрий — до насыщения р-ра	4—8	2—20	20—25	0,1—0,2	
6.	Насыщенный р-р цианистого калия		Переменный ток			
		10	—	20—30	0,5	Графит
7.	Соляная кислота 25 %-ный раствор		Переменный ток			»
			Палладий и его сплавы			
	Реактив № 12					
			Родий и его сплавы			
8.	10 %-ный р-р соляной кислоты; Несколько капель перекиси водорода (тонкая структура монокристалла родия)		Переменный ток			
		10—20	—	20—30	1—2	Платина
9.	Соляная кислота — 1 ч.; насыщенный р-р хлорида натрия — 4 ч. (выявление монокристальности и границ зерен чистого родия)		Переменный ток При токе 5 А		10	»
10.	Железосинеродистый калий — 1 ч.; едкое кали — 10 ч.		Переменный ток			
		При токе 5 А		20—50	10	Платина [9]
11.	Хлорное железо — 1 ч.; соляная кислота 4 ч.		Переменный ток			
		—	—	20—60	—	Платина [9]
12.	Бромистоводородная кислота или ее водный раствор (перед травлением образец прогревают в кипящей воде); (определяют микроструктуру родия и его сплавов)	—	0,41	—	2—5	Платина [907]
			Иридий и его сплавы			
13.	Едкий натр, 10%-ный р-р; реактив № 10 и 11		Переменный ток			
		5—6				
			Рутений и его сплавы			
	Реактив № 9, 10, 11, 13					
14.	Насыщенный р-р щавелевой кислоты		Переменный ток			
		10	—	20—30	0,5—1	Нержавеющая сталь
15.	Хлорная кислота 10 %		Переменный ток			
		5—10	—	20—50	0,5—1	То же [904]
			Осмий и его сплавы			
16.	Ортофосфорная кислота, 15 %-ный р-р		Переменный ток			
		10	—	20—50	0,5—1	Тантал [906]
17.	Азотная кислота, 15 %-ный р-р; реактив № 1		Переменный ток			
		5—10	—	20—50	0,1—1	—



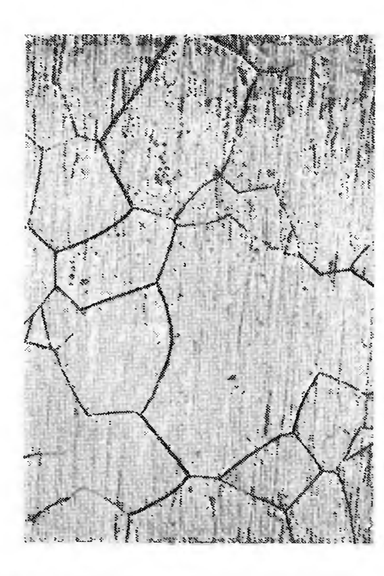
П.16. Фигуры травления на плоскости (100) монокристалла Pd. Реактив для электрополировки № 27. ×800



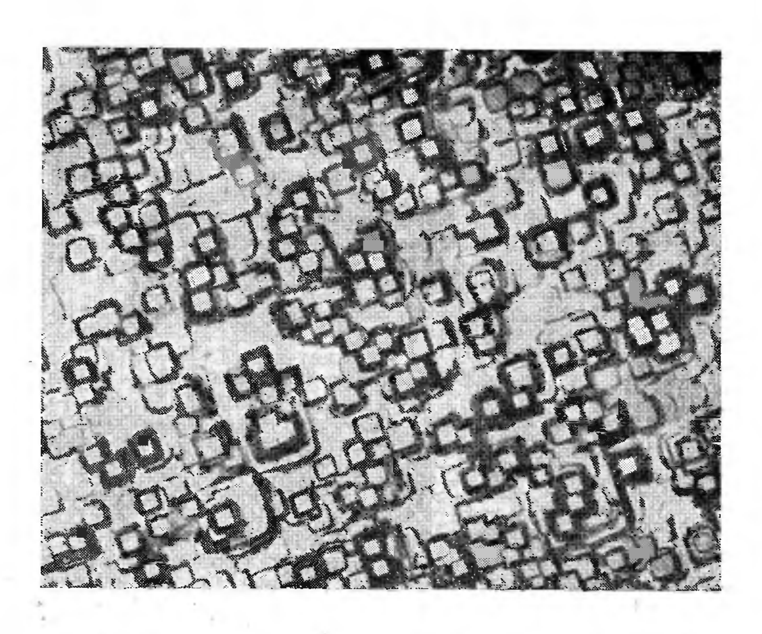
П.17. Фигуры травления на монокристалле сплава Pd—5In. Реактив для электрополировки № 27. ×500



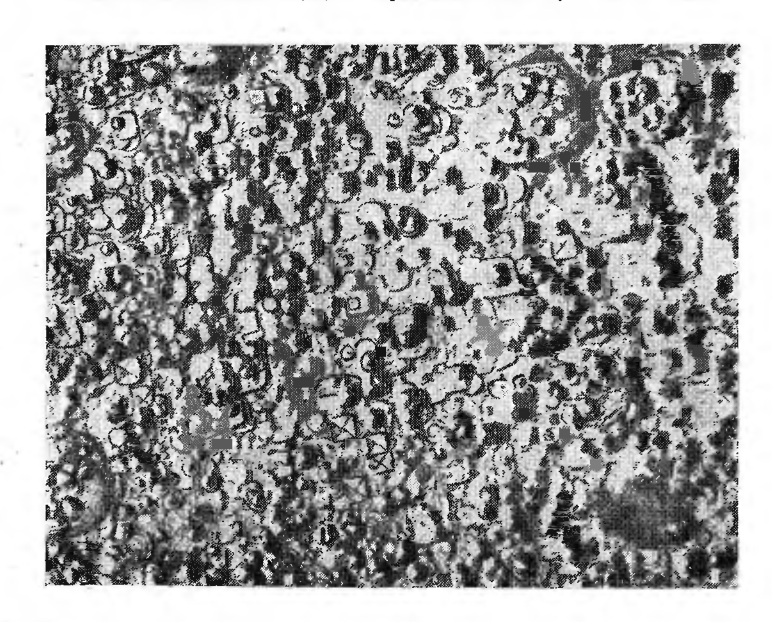
П.18. Фигуры травления на плоскости (100) монокристалла Rh. Реактив для электротравления № 8. ×200



П.19. Микроструктура поликристаллического Ir. Травление в 10 %-ном растворе HCl. Постоянный ток. ×500



П.20. Фигуры травления на плоскости (100) монокристалла. Травление в 10 %-ной HCl катод—графит; переменный ток 5 А, U=40 В. ×1000



П.21. Фигуры травления монокристалла Ir, выявленные в 10 %-ном растворе (1 ч. HNO_3+1 ч. HCl) при постоянном токе. ×500

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Healy J. F.* — J. Metals, 1979, v. 31, № 8, p. 11—13.
2. *Аникин А. В.* Желтый дьявол. М.: Молодая Гвардия, 1978. 207 с.
3. *Малышев В. М., Румянцев Д. В.* Золото. М.: Металлургия, 1979. 286 с.
4. *Локерман А. А.* Загадка русского золота. М.: Наука, 1978. 142 с.
5. *Петровская Н. В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 330 с.
6. *Плаксин И. Н.* Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат, 1958. с. 7—19.
7. *Малышев В. М., Румянцев Д. В.* Серебро. М.: Металлургия, 1976. 301 с.
8. *Казаков Б. И.* Благородные металлы служат человеку. М.: Металлургия, 1973. 166 с.
9. Металловедение платиновых металлов/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б., Рошан Н. Р.* М.: Металлургия, 1975. 423 с.
10. *Соболевский В. И., Генкин А. Д.* Благородные металлы. Платина. М.: Знание, 1973. 61 с.
11. *Chaston J. C.* — Plat. Met. Rev., 1980, v. 24, № 2, p. 70—79.
12. *Федоров И. А.* Родий. М.: Наука, 1960. 375 с.
13. *Ушакова Н. Н.*, Клаус К. К. М.: Наука, 1972. 150 с.
14. *Соболевский П. Г.* Горный журнал, 1827, ч. 2, кн. 4, с. 84—109.
15. *Клаус К. К.* Избранные труды о химии платиновых металлов: Серия Классики науки. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 8—22.
16. *Звягинцев О. Е.* История уральской платины: Труды Института истории естествознания и техники. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950, т. 6, с. 160—204.
17. *Курнаков Н. С., Немилов В. А.* — Изв. Института по изучению платины. 1926, вып. 4, с. 306—314.
18. *Генкин А. Д.* Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968. 105 с.
19. *Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Коваленкер В. А.* Сульфосоли, платиновые: Труды XI съезда Международной минералогической ассоциации. М.: Наука, 1980, с. 185—172.
20. *Кузнецов К. Ф., Панфилов Р. В.* — В кн.: Рудные месторождения СССР/Под ред. *Смирнова В. И.* М.: Наука, 1974, т. 3, с. 78—95.
21. *Петровская Н. В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.
22. *Петровская Н. В., Сафонов Ю. Г., Шер С. Д.* — В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, т. 2, с. 3—110.
23. *Cabri L. J.* — Glossary of Platinum-Group Minerals. Econ. Geol., v. 71, № 7, 1976, p. 1476—1480.
24. *Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В.* Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1972. 366 с.
25. *Лодейщиков В. В., Стахеев И. С., Васильева М. А.* Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. М.: Металлургия, 1973. 288 с.
26. Гидрометаллургия золота/Под ред. акад. *Ласкорина Б. Н.* М.: Наука, 1980. 180 с.
27. *Лодейщиков В. В., Игнатьева К. Д.* Рациональное использование серебросодержащих руд. М.: Недра, 1973. 112 с.
28. *Berry R. J.* — Chem. Eng., 1979, v. 86, № 13, p. 90—91.
29. Благородные металлы и их применение: Науч. тр./ИФМ УНЦ АН СССР. Свердловск: Кн. изд-во, 1971, вып. 28. 360 с.
30. *Андронов В. П.* Плавильно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1974. 320 с.
31. *Savitskii E. M., Polyakova V. P., Gorina N. B. (Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.)* — Plat. Met. Rev., 1979, v. 23, № 2, p. 57—61.
32. *Андронов В. П., Головин В. П.* Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 404 с.
33. *Степанов В. В., Чернышева Т. А., Шевелев В. В.* — ФММ, 1975, т. 39, вып. 1, с. 182.
34. *Рытвин Е. И.* Платиновые металлы и сплавы в производстве стекловолокна. М.: Химия, 1974. 261 с.
35. Справочник по сварке, пайке, склейке и резке металлов и пластмасс: Пер. с нем./Под ред. *Ноймана А., Рихтера Е. М.*: Металлургия, 1980. 462 с.
36. *Шнайдер Б. И., Погребисский Д. М.* — Автоматическая сварка, 1971, № 4, с. 47.
37. *Мастеров В. А., Саксонов Ю. В.* Серебро. Сплавы и биметаллы на его основе. М.: Металлургия, 1979. 295 с.
38. *Васильева Е. В., Волкова Р. М., Захарова М. И.* Платина, ее сплавы и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1980. 296 с.
39. *Vlazly S. D., Roe W. C.* — J. Mat. Sci., 1972, v. 7, № 4, p. 445—466.
40. *Ниженко В. И.* — В кн.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977, с. 125—163.
41. *Хиля Г. П., Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 6, с. 87—93.
42. *Nakajima H.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1974, v. 15, № 4, p. 301—303.
43. *Митько М. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И., Чегодаев А. И.* Изв. вузов. Цветная металлургия, 1978, № 3, с. 84—88.
44. *Марценюк П. С., Иващенко Ю. Н.* — Укр. хим. журн., 1974, т. 60, № 4, с. 431—433.
45. *Андреев А. П., Измайлов В. А., Ивахненко И. С., Кашин В. И.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 2, с. 69—71.
46. *Gebhardt E., Dorner S.* — Z. Metalk., 1951, Bd 42, № 11, S. 353—361.
47. *Ватолин Н. А., Есин О. А., Дубинин Э. А.* — ЖФХ, 1967, т. 41, № 7, с. 1813—1815.
48. *Сергин В. И, Ватолин Н. А., Мень А. Н.* — В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 27. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1972, с. 45—52.
49. *Nagamori M.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 9, p. 1897—1902.
50. Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мициереба, 1977. 121 с.
51. Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Изд-во Чеч. Ингуш. гос. университета, 1977, ч. I. 172 с.; ч. II. 190 с.
52. *Митько М. М., Серган Б. И., Тимофеев Н. И., Дубинин Э. Л.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 2, с. 86—90.
53. *Митько М. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев Н. И., Чегодаев А. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с. 91—94.
54. *Дубинин Э. Л., Чегодаев А. И., Власов В. Н., Тимофеев Н. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1975, № 5, с. 156—158.
55. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 4, с. 37—41.
56. Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 18. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1969. 150 с.
57. *Дубинин Э. Л., Власов В. М., Ватолин Н. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 2, с. 94—97.

58. Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976. 123 с.
59. *Lucas L. D.* — Compt. Rend., 1961, v. 253C, № 22, p. 2526—2528.
60. *Ватолин Н. А., Тимофеев А. И., Дубинин Э. Л.* — В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку: ЭЛМ, 1975, с. 66—69.
61. *Захарова В. Т., Попель С. И., Гаврилова А. В.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с. 86—90.
62. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.
63. Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 25. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1971. 120 с.
64. *Дубинин Э. Л., Власов В. М., Тимофеев Н. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1975, № 4, с. 160—161.
65. *Ватолин Н. А., Ухов В. Ф., Ченцов В. П.* — В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 27. Свердловск: изд-во УНЦ АН СССР, 1972, с. 86—91.
66. *Desre P.* — J. Less-Comm. Metalls, 1977, v. 51, p. 69—77.
67. *Kasama A., Inui T., Morita Z.* — J. Jap. Inst. Met., 1978, v. 42, № 12, p. 1206—1212.
68. *Bricard A., Eustathopoulos N., Jous J., Desre P.* — Compt. Rend, 1973, v. 276, № 22, p. 1613—1616.
69. Физическая химия металлургических расплавов. Вып. 20. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1969. 160 с.
70. *Lauermann I., Sauerwald F.* — Z. Metalk., 1964, Bd 55, № 10, S. 605—612.
71. *Марценюк Ц. С., Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н.* — В кн.: Тезисы научных совещаний III Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 2. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1978. с. 485—488.
72. *Ухов В. Х., Дубинин Э. Л., Есин О. А., Ватолин Н. А.* — ЖФХ, 1968, т. 42, № 10, с. 2631—2634.
73. *Андронов В. Н., Чекин Б. В., Нестеренко С. В.* — В кн.: Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия, 1977. с. 59.
74. *Дубинин Э. Л., Ватолин Н. А.* — ЖФХ, 1969, т. 43, № 10, с. 2611—2613.
75. *Uemura O., Ikeda S.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1973, v. 14, № 5, p. 351—354.
76. *Howe R. A., Enderby J. E.* — Phil. Mag., 1967, v. 16, № 141, p. 467—476.
77. *Ватолин Н. А., Есин О. А., Дубинин Э. Л.* — ЖФХ, 1967, т. 41, № 7, с. 1813—1815.
78. *Roll A., Motz H.* — Z. Metalk., 1957, Bd. 48, № 8, S. 435—444.
79. *Требухов А. А., Козин Л. Ф., Хобдабергенов Р. Ж.* и др. — Изв. АН Каз. ССР. Химия, 1974. № 6, с. 17—21.
80. *Хобдабергенов Р. Ж., Козин Л. Ф., Требухов А. А., Нигметова Р. Ж.* — Вести. АН Каз. ССР, 1975, № 2, с. 41—46.
81. *Daney E. A., Derge G. J.* — J. Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 227, № 10, p. 1034—1038.
82. *Романова А. В., Павлова Э. Л.* — УФЖ, 1972, т. 17, № 8, с. 1239—1244.
83. *Монькин В. Д., Ухов В. Ф., Ватолин Н. А., Гальчинский Б. Р.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1978, № 6, с. 53—57.
84 *Davies H. A., Leach J. S. L.* — Phil. Mag., 1969, v. 19, № 162, p. 1271—1283.
85. *Martin-Garin L., Martin-Garin R., Deasre P.* — J. Less. Comm. Metals, 1978, v. 59, p. P1—P15.

86. *Ofte D.* — J. Nucl. Mater., 1967, v. 22, № 1, p. 28—32.
87. *Демидович О. В., Жученко А. А., Дубинин Э. Л.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 1, с. 73—77.
88. *Жученко А. А., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1977, № 4, с. 142—144.
89. *Nakajima H.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1976, v. 17, № 7, p. 403—407.
90. *Дубинин Э. Л., Есин О. А., Ватолин Н. А., Куранов А. А.* — ЖНХ, 1967, т. 12, № 11, с. 3156—3158.
91. *Жученко А. А., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И.* — Деп. НИИТЭХим, Черкассы, 1979, № 2254/78.
92. *Жученко А. А., Дубинин З. Л., Тимофеев А. И.* — Деп. НИИТЭХим, Черкассы, 1979, № 2253/78.
93. *Hultgren R., Tesai P. D., Hawkins D. T.* — Selected values of the thermodynamic properties of elements. Metals Park, Ohio, 1973, v. 1, 2. 888 p.
94. *Tarby S. K., Robinson V. S.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 4, p. 719—721.
95. *Кац С. А., Березинь Б. Я., Горина Н. Б.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 6, с. 87—89.
96. *Itagaki K., Yazama A.* — J. Jap. Inst. Met., 1968, v. 32, № 12, p. 1294—1300; 1969, v. 10, № 4, p. 259—266.
97. *Belton G. R., Fruehan R.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 1, p. 113—117.
98. *Predel B., Emam A.* — Z. Metalk., 1973, Bd. 64, № 7, S. 496—501.
99. *Predel B., Stein D. W.* — Z. Naturforsch., 1971, Bd. 26A, S. 722—734.
100. *Itagaki K., Yazawa A.* — J. Jap. Inst. Met., 1971, v. 36, № 4, p. 383—394.
101. *Hager J. P., Lambrano A. R.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 10, p. 2313—2318.
102. *Nozaki T., Shimozi M., Nima K.* — J. Jap. Inst. Met., 1966, v. 30, № 1, p. 7—10.
103. *Delcet J., Egan J. I.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, v. 59, № 2, p. 229—236.
104. *Robinson V. C., Tarby S. K.* — Metall Trans., 1971, v. 2, № 5, p. 1347—1352.
105. *Predel B., Oehme G., Vogelbein W.* — Z. Metalk., 1978, Bd. 69, № 3, S. 163—166.
106. *Itagaki K., Yazawa A.* — J. Jap. Inst. Met., 1971, v. 35, № 4, p. 383—388.
107. *Nakamura S., Yamaji T., Kato E.* — Metall Trans., 1970, v. 1, № 9, p. 2645—2646.
108. *Roy P. J., Ghosh A.* — Metall Trans., 1971, v. 2, № 8, p. 2171—2174.
109. *Okajima K., Sakao H.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1974, v. 15, № 1, p. 51—56.
110. *Ватолин Н. А., Тимофеев А. И., Дубинин Э. Л.* — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 2027—2029.
111. *Fujinurak, Morit.* — J. Jap. Inst. Met., 1975, v. 39, № 11, p. 1118—1127.
112. *Jakob K. T., Jeffes J. H. E.* — J. Chem. Thermod., 1971, v. 3, № 4, p. 433—443.
113. *Hino M., Azakami T., Kameda M. J.* — J. Jap. Inst. Met., 1975, v. 39, № 11, p. 1175—1181.
114. *Desre P. J., Havkins D. T., Haltgren* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 7, p. 1231—1232.
115. *Predel B., Piehl J.* — Z. Metalk., 1975, Bd. 66, № 1, S. 33—38.

116. *Yazawa A., Gubkova A.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1970, v. 11, № 6, p. 417—423.
117. *Yazawa A., Lee Y. K.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1970, v. 11, № 6, p. 411—418.
118. *Itagaki K.* — J. Jap. Inst. Met., 1976, v. 40, № 10, p. 1038—1046.
119. *Hager P. J., Howard S. M., Jones J. H.* — Metall Trans., 1973, v. 4, № 10, p. 2383—2388.
120. *Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М.* — УХЖ, 1977, т. 43, № 6, с. 590—593.
121. *Nagamori M., Kameda M.* — Trans. Jap. Inst. Met., 1968, v. 9, № 3, p. 181—187.
122. *Filby J. D., Pratt J. N.* — Trans. Farad. Soc., 1964, v. 60, № 503, p. 1935—40.
123. *Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 2, с. 54—56.
124. *Tomiska J., Erdelyi L., Neskel A., Novotny H.* — Z. Metalk., 1977, Bd. 68, № 11, S. 734—739.
125. *Howard S. M., Hager J. P.* — Metall. Trans., 1978, v. 9B, № 1, p. 51—59.
126. *Hager P. J., Walker R. A.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 10, p. 2307—2312.
127. *Новоселов Б. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И.* и др. — В кн.: Тезисы научных сообщений III Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 2, Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1978, с. 5—8.
128. *Miner R. V., Spencer J. P. J., Pool M.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 8, p. 1553—1554.
129. *Рожков С. Е., Култашев О. К.* — В кн.: Термодинамические свойства металлических расплавов. Баку: ЭЛМ, 1975, с. 95—98.
130. *Ватолин Н. А., Козлов Ю. С., Есин О. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 3, с. 107—109.
131. *Ватолин Н. А., Тимофеев А. И., Дубинин Э. Л.* — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 2027—2029.
132. *Ватолин Н. А., Козлов Ю. С., Пастухов Э. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1977, № 5, с. 226—227.
133. *Sommer F., Suh Y. H., Predel B.* — Z. Metalk., 1978, Bd. 69, № 6, S. 401—404.
134. *Predel B., Piehl J., Pool M. J.* — Z. Metalk., 1978, Bd. 69, № 5, S. 293—295.
135. *Alcock C. B., Kubik A.* — Trans. Inst. Mining and Metall., 1968. v. 77C (Dec.), p. 220—224.
136. *McCormack J. M., Myers J. P., Saxer R. K.* — Trans. Met Soc. AIME, 1966, v. 236, № 11, p. 1635—1637.
137. *Чегодаев А. И., Дубинин Э. Л., Ватолин Н. А., Тимофеев А. И.* — ЖФХ, 1977, т. 51, № 6, с. 1493—1495.
138. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
139. Metal progress, 1977, v. 112, № 1, p. 94.
140. *Colin Rolfe.* — J. Inst. Metals, 1966, v. 94, № 4, p. 148.
141. *Schröder R. H., Schmitz N., Kohlhaas R.* — Z. Metallk., 1972, v. 63, № 1, S. 12—16.
142. *Crabtree R. H.* — J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 64, № 1, p. 7—9.
143. *Крекнелл А., Уонг К.* Поверхность Ферми. М.: Атомиздат, 1978, 348 с.
144. *Болотин Г. А., Волкенштейн Н. В., Новоселов В. А.* и др. — ФММ, 1972, т. 33, № 4, с. 740—745.
145. *Болотин Г. А., Кириллова М. М., Номерованная Л. В.* и др. — ФММ, 1967, т. 23, № 3, с. 463—471.

146. Справочник по ядерной физике/Под ред. *Арцимовича Л. А.* М.: Физматгиз, 1963, с. 29—129.
147. *Гордеев И. В., Кардашев Д. А., Малышев А. В.* Ядернофизические константы. М.: Госатомиздат, 1963. 321 с.
148. Selected constants metals. Thermal and mechanical dates. N-Y-L., Pergamon Press, 1969. 310 p.
149. Selected values of the thermodynamic properties of elements. Ohio, Amer., Soc. Metal, 1975. 256 p.
150. Свойства элементов. Ч. I. Физические свойства: Справочник/Под ред. *Самсонова Г. В.* М.: Металлургия, 1976. 599 с.
151. *Кац С. А., Чеховской В. Я., Горина Н. Б.* и др. — ТВТ, 1977, т. 15, № 6, с. 1309—1310.
152. *Кац С. А, Березин Б. Я., Горина Н. Б.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 6, с. 87—89.
153. Таблицы фнзических величин: Справочник/Под ред. *Кикоина И. К.* М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
154. *Vollmer P., Kohlhaas R.* — Z. Metallkünd., 1968, Bd 59, S. 273—277.
155. *Kelsky D. S., Van den Supe J.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4750—4756.
156. *Gordoba G., Brooks C. R.* — Phys. stat. sol., a. 1971, v. 6, p. 581—585.
157. *Савицкий Е. М., Гельд П. В., Зиновьев В. Е.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 841—844.
158. *Vollmer O., Kohlhaas R.* — Z. Naturf. 1969, Bd. 24a., S. 1669—1670.
159. *Зиновьев В. Е., Коршунов И. Г.* Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах. Ч. 1. Обзор экспериментальных данных. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. Обзорная информацня. М.: ИВТАН, 1978, № 1. 122 с.
160. *Seville A. H.* — Plat. Met. Rev., 1975, v. 19, p. 96—99.
161. *Крафтмахер Я. А., Сушкова Г. Г.* — ФТТ, 1974, т. 16, с. 138—142.
162. Thermophisical properties of matter. Thermal diffusi vity/Ed. by *Touloukian Y. S.* N.-Y. W.: IFI Plenum, 1973, v. 10, p. 649.
163. *Powell R. W., Tyo R. P., Woodman M. J.* — J. cess. Comm. Met., 1967, v. 12, p. 1—19.
164. *Зиновьев В. Е., Савицкий Е. М., Гельд П. В.* и др. — ТВТ, 1978, т. 16, с. 971—977.
165. *Laubitz M. J., Matsumura T.* — J. Phys., 1972, v. 50, p. 196—204.
166. *Вертоградский В. А.* — ТВТ, 1977, т. 15, с. 208—209.
167. *Филиппов Л. П., Юрчак Р. П.* — ИФЖ, 1971, т. 11, с. 561—577.
168. *Laubitz M. J.* — J. Phys., 1969, v. 47, p. 2633—2644.
169. TPRC Data Book Series on Themophysical Properties. v. 1—5. Thermal conductivity. N.-Y.: Plenum Pub. Corp., 1969. 421 p.
170. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 291 с.
171. *Wimber R. T.* — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 5115—5117.
172. *Cooper R. F.* — Phys. Educ., 1976, v. 11, p. 284—290.
173. *Hahn T. A., Kuby R. K.* — Thermal Expansion, 1971, 3rd AIP Symp. Corn., 1972, p. 87—95.
174. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. *Кикоина И. К.* М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
175. *Laubitz M. J.* — Canad. J. Phys., 1970, v. 48, p. 1499—1503.
176. *Волкенштейн Н. В., Новоселов В. А., Старцев В. Е., Романов Е. П.* — ФММ, 1972, т. 33, с. 1233—1238.
177. *Powell R. W., Tyo R. P., Woodman M. J.* — J. Less.-Comm. Met., 1967, v. 12, p. 1—19.
178. *Вертоградский В. А.* — ТВТ, 1977, т. 15, с. 208—209.

179. *Савицкий Е. М., Гельд П. В., Зиновьев В. Е.* и др. — ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 841—844.
180. *Ажажа В. М., Ковтун Г. П., Еленский В. А.* и др. — ФММ, 1976, т. 41, с. 888—890.
181. *Hurd C. M.* — Adv. in Phys., 1974, v. 23, p. 374—433.
182. *Филиппов Л. П., Юрчак Р. П.* — ИФЖ, 1971, т. 11, с. 561—577.
183. *Laubitz M. J., Matsumura T.* — Canad. J. Phys., 1972, v. 50, p. 196—204.
184. *Крафтмахер Я. А., Сушкова Г. Г.* — ФТТ, 1974, т. 16, с. 138—142.
185. *Орлова М. П.* Низкотемпературная термометрия. М.: Изд-во Стандартов, 1975. 156 с.
186. *Blatt F. J., Schroeder P. A., Foils C. L., Greig D.* Thermoelectric power of metals. N. Y.—London, Plenum Press. 1976, 266 p.
187. *Huebner R. P.* — Solid State Phys., 1972, № 27, p. 63—134.
188. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. с. 488.
189. *Roberts R. B.* — Phil. Mag., 1977, № 36, p. 91—107.
190. *Barnard R. D.* Thermoelectricity in metals and alloys. Taylor & Francis, LTD, 1972, 210 p.
191. *Zytveld J. B.* — Proceedings of the Fierst international conference of thermoelectricity properties of metallic conductor. N.-Y., Michigan, August 10—12, 1977. 1978, p. 203—217.
192. *Jun J. P., Pearson W. B.* — Can. J. Phys., 1958, № 36, p. 627—631.
193. *Rumbo E. R.* — J. Phys. F: Met. Phys., 1976, № 6, p. 85—89.
194. *Ewbank M., Jmes J. L., Pratt W. P.* a. o. — Phys. Letters, 1976, № 59A, p. 316—318.
195. *Guenault A. M., Hawksworth D. G.* — J. Phys. F: Met. Phys., 1977, № 7, p. L219—L222.
196. *Uher C., Lee C. W., Bass I.* — Phys. Letters, 1977, № 61A. p. 344—347.
197. *Uher C., Schroeder P. A.* — J. Phys. F: Met. Phys., 1978, № 8, p. 865—871.
198. *Volkensthein N. V., Startzev V. E., Dyakina V. P., Cherepanow A. N. (Волкенштейн Н. В., Старцев В. Е., Дякина В. П., Черепанов А. Н.)* — J. Phys., 1978, № 39, C6—1112—14.
199. *Cusack N., Kendall P.* — Proc. Phys. Society, 1958, № 72, p. 898—901.
200. *Crisp R. S., Rungis J.* — Phil. Mag., 1970, № 22, p. 217—236.
201. *Fletcher R., Greig D.* — Phil. Mag., 1968, № 17, p. 21—35.
202. *Vedernikow M. N. (Ведерников М. Н.)* — Advances Phys., 1969, № 18, p. 337—370.
203. *Sellmuer D. J., Franz J. M.* — J. Phys., 1974, № 52, p. 2060—2061.
204. *Huntley D. J.* — Can. J. Phys., 1971, № 49, p. 2610—2612.
205. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Пирогова С. В., Литвак Л. Н.* Электролитические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 264 с.
206. *Merz H.* — Phys. Stat. Solid. (a), 1970, v. 1, p. 707.
207. *Фоменко В. С., Подчерняева И. А.* Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975. 320 с.
208. *Савицкий Е. М., Буров И. В., Литвак Л. Н.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1970, № 2, с. 57—71.
209. *Савицкий Е. М., Литвак Л. Н., Буров И. В.* и др. — ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 783—786.
210. *Пришивалко А. П.* — В кн.: Отражение света от поглощающих сред. Минск: Изд-во АН БССР, 1963, с. 82—140.
211. *Уханов Ю. И.* — В кн.: Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977, с. 81—83.

212. Излучательные свойства твердых материалов: Справочник/Под ред. *Шейндлина А. Е. — Латыпов Л. Н., Петров В. А., Чеховской В. Я., Шестаков Е. Н.* М.: Энергия, 1974, с. 261—291.
213. *Irani G. B., Huen T., Wooten F.* — J. Opt. Sos. Amer., 1971, v. 61, № 1, p. 128—129.
214. *Падалка В. Г., Шкляревский И. Н.* — Оптика и спектроскопия, 1961, т. 11, вып. 4, с. 527—535.
215. *Johnson P. B., Christy R. W.* — Phys. Rev., 1972, v. 6B, № 12, p. 4370—4379.
216. *Мотулевич Г. П., Шубин А. А.* — ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 3, вып. 9, с. 840—847.
217. *Дуйсебаева Ж., Корсунский М. И., Мотулевич Г. П.* — Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, вып. 3, с. 535—538.
218. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 1, с. 60—66.
219. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* — Тезисы 17 Всесоюзного съезда по спектроскопии. Минск: Изд-во АН БССР, 1971, с. 105—106.
220. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 2, с. 291—296.
221. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* и др. — ФТТ, 1978, т. 20, вып. 6, с. 1718—1724.
222. *Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Ковтун Г. П., Еленский В. А.* — Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, вып. 4, с. 682—685.
223. *Сасовская И. И., Лифшиц В. А.* — ФММ, 1978, т. 45, вып. 4, с. 859—862.
224. *Номерованная Л. В., Кириллова М. М., Савицкий Е. М.* и др. — ДАН СССР, 1979, т. 246, вып. 3, с. 585—588.
225. *Сасовская И. И., Носков М. М., Тимофеев Н. И.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 5, с. 995—1003.
226. *Weaver J. H., Olson C. G., Lunch D. W.* — Phys. Rev., 1977, v. 15B, p. 4115—4118.
227. *McRay Jack A., Rayne John A.* — Phys. Rev., 1976, v. B13, № 2, p. 673—685.
228. *Ferraton J. P., Leveque G., Robin-Kandore S.* — J. Phys. F.: Metal Phys., 1975, v. 5, № 7, p. 1433—1438.
229. *Кинджери В. Д.* Измерения при высоких температурах. М.: Металлургиздат, 1963. 466 с.
230. *Bidwell C. C.* — Phys. Rev., 1914, v. 3, № 2, p. 439—449.
231. *Schley U., Tingwaldt C., Verch J.* — Naturwissenschaften, 1960, Bd 47, № 10, S. 222—223.
232. *Stephens R. E.* — J. Opt. Sos. Amer., 1939, v. 29, № 4, p. 158—161.
233. *Сорокин А. Г., Труханова Л. Н., Филиппов Л. П.* — ТВТ, 1969, т. 7, № 2, с. 372—374.
234. *Труханова Л. Н., Филиппов Л. П.* — ТВТ, 1970, т. 8, № 4, с. 919—920.
235. *Barnes B. T.* — J. Opt. Sos. Amer., 1966, v. 56, № 11, p. 1546—1550.
236. *Dougiass R. W., Adkins E. F.* — Trans. met. soc. AIME, 1961, v. 221, № 2, p. 248—249.
237. *Вонсовский С. В.* — В кн.: Магнетизм. М.: Наука, 1971, с. 166—228.
238. *Чечерников В. И.* — В кн.: Магнитные измерения. М.: Изд-во МГУ, 1963, с. 87—110.
239. *Hurd C. M.* — J. Phys. Chem. Solids, 1966, v. 27, p. 1371—1374.

240. *Garber M., Henry W. G., Hoeve H. G.* — Canad. J. Phys., 1960, v. 38, p. 1595—1612.
241. *Hoare F. E., Mattheus J. C.* — Proc. Roy. Soc. (London), 1952, v. A212, p. 137—148.
242. *Weiss W. D., Kohlhaas R.* — Z. angew. Phys., 1967, Bd 23, S. 175—179.
243. *Müller M., Beck H., Güntherodt H. I.* — Phys. Rev. Let., 1978, v. 41, p. 893—897.
244. *Волкенштейн Н. В., Галошина Э. В., Романов Е. П., Щеголихина Н. И.* — ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 1506—1510.
245. *Galoshina E. V., Gorina N. B., Polyakova V. P. (Галошина Э. В., Горина Н. Б., Полякова В. П.)* — Phys. Stat. Sol., 1973, v. b58, p. K45—K48.
246. *Hurd C. M.* — The Hall effect in Metals and Alloys. Plenum Press, N.-Y.—L., 1972, p. 11—17.
247. *Кучис Е. В.* — В кн.: Методы исследования эффекта Холла. М.: Советское радио, 1974, с. 139—230.
248. *Alderson J. E. A., Farell T., Hurd C. M.* — Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 729—736.
249. *Koster W., Hagman D., Saeger K. E.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, S. 619—622.
250. *Busch G., Guntherodt H. J.* — Phys. Kondens. Materie, 1967, Bd. 6, S. 325—62.
251. *Barnard R. D.* — J. Phys. F, 1977, v. 7, p. 673—691.
252. *Shacle P. W.* — Phil. Mag., 1970, v. 21, p. 987—1002.
253. *Koster W., Gmöhling W., Hagman D.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, S. 325—30.
254. *Frank V.* — Appl. Sci. Res., 1957, v. 6, p. 379—387.
255. *Wilding M. D.* — Phys. Soc., 1967, v. 90, p. 801—809.
256. *Justy E.* — Z. Naturforsch., 1949, Bd 4a, S. 472—474.
257. *Васильева Р. П., Черемушкина А. В., Иванова Н. И.* — ФММ, 1973, т. 35, с. 872—875.
258. *Волкенштейн Н. В., Старцев В. Е., Черепанов В. И.* и др. — ФНТ., 1980, т. 6, № 7, с. 890—894.
259. *Gehlhoff P. O., Justi E., Kohler M.* — Z. Naturforsch., 1950, Bd 5a, S. 1698.
260. *Волкенштейн Н. В., Новоселов В. А., Старцев В. Е.* — ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1609—1611.
261. Справочник по машиностроительным материалам/Под ред. *Бочвара А. А.* М.: Машгиз, 1959, т. 2, с. 396—445.
262. Свойства элементов: Справочник/Под ред. *Самсонова Г. В.*, М.: Металлургия, 1976, т. 1, 2. 865 с.
263. *Славинский М. П.* Физико-химические свойства элементов. М.: Металлургиздат, 1952. 763 с.
264. Edelmetall-Tuschenouch. Degussa, Frankfurtam Mein: 1967. 190 S.
265. *Андронов В. П., Головин В. П.* Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 404 с.
266. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А.* Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 212 с.
267. *Новиков И. И., Новик Ф. С., Рытвин Е. И.* и др. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1967, № 4, с. 132—135.
268. *Raub E.* — Z. Metallkunde, 1964, № 9, S. 512—514.
269. *Джаффи Р., Майкат Д. Дж., Дуглас Р. У.* Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1963. 115 с.
270. *Brookes C., Greenwood J., Routbort J.* — J. Inst. Met., 1970, v. 98, p. 27—31.

271. *Турова Н. Я.* Справочные таблицы по неорганической химии. М.—Л.: Химия, 1979. 116 с.
272. *Ливингстон С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины: Пер. с англ./Под ред. докт. хим. наук *Щелокова Р. Н.* М.: Мир, 1976. 366 с.
273. Аналитическая химия платиновых металлов/*Гинсбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В.* и др. М.: Наука, 1972. 616 с.
274. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник/Под ред. акад. *Черняева И. И.* М.: Наука, 1964. 339 с.
275. *Желиговская Н. Н., Черняев И. И.* Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 388 с.
276. Металлургия осмия/*Синицын Н. М., Кунаев А. М., Пономарева Е. И.* и др. Алма-Ата: Наука, 1981. 186 с.
277. *Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 168 с.
278. *Синицын Н. М., Козлов А. С., Борисов В. В.* — ЖНХ. 1982, т. 27, № 9, с. 2320—2328.
279. *Синицын Н. М., Козлов А. С., Борисов В. В.* — ЖНХ, 1982, т. 27, № 11, с. 2450—2459.
280. *Тодт Ф.* — В кн.: Коррозия и защита от коррозии. М.—Л.: Химия, 1966, с. 465—503.
281. *Коровин Н. В.* — В кн.: Коррозионные и электрохимическне свойства палладия. М.: Металлургия, 1976, с. 43—80.
282. *Гинсбург С. И.* Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1972. 224 с.
283. *Каданер Л. И.* Электроосаждение благородных и редких металлов. Киев: Техніка, 1968. 113 с.
284. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.
285. *Pourbaix M.* Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris: Gautier-Villars, 1963. 644 p.
286. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements/Ed. Bard A., v. 4, 6, 8, N.-Y., Marcel Dekker, 1975—1978 p.
287. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 259 с.
288. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
289. *Dobos D.* Electrochemical Data. Budapest: Akad. Kiado, 1975. 339 s.
290. *Петрий О. А.* — В кн.: Электрохимия: Итоги науки и технники. Вып. 12, М.: ВИНИТИ, 1977, с. 56—98.
291. *Феттер К.* Электрохимическая киинетика: Пер. с нем. М.: Химия, 1967. 856 с.
292. *Trasafti S.* — J. Electroanal. Chem., 1972, v. 39, p. 163—184.
293. *Kita H., Kurisu T.* — J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido, Univ., 1974, v. 21, p. 200—246.
294. *Bockris J. O. 'M., Srinivasan S.* Fuel Cells: Their Electrochemistry, M. Y.: McGraw-Hill, 1969, p. 659.
295. *Galizzioli D., Trasatti S.* — J. Electroanal. Chem., 1973, v. 44, p. 367—388.
296. *Bockris J. O' M., Mannan R. J., Damjanovic A.* — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1898.
297. *Rand D. A. J.* — Proc. Roy. Australian Chem. Inst., 1974. v. 41, p. 8—12.
298. *Raynor G. V.* — Gold Bull., 1976, v. 9, № 1, p. 12.
299. *Shulke A., Lucke K.* — Acta Metallurgica, 1972, № 4, p. 529.
300. *Lucke K., Haas H.* — Scr. Met., 1973, v. 7, № 7, p. 781.

301. *Хант А., Пашли Д.* — В кн.: Строение металлических твердых растворов: Пер. с англ. и франц./Под ред. *Ларикова Л. Н.* М.: Металлургиздат, 1966, с. 457—467.
302. *Nagy E., Petö G.* — Phys. Status solidi, 1969, v. 34, № 1, p. K91.
303. *Warlimont H., Delay L.* Martensitic Transformation in copper, silver and gold-base alloys. Oxford: Pergumon Press, 1974. 157 p.
304. *Jovanovic B., Brook G. B., Smith R. W.* — Met. Sci. J., 1971, v. 5, № 7, p. 230.
305. *Brook G. B.* — Gold Bull., 1973, v. 6, № 1, p. 8.
306. *Гавзе М. Н.* Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука, 1966. 158 с.
307. *Rofle C., Hume-Rothery W.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 13, № 1, p. 1—10.
308. *Никитина В. К., Бабицина А. А., Лобанова Ю. К.* — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971, т. 7, № 3, с. 421—427.
309. *Терехова В. Ф., Савицкий Е. М.* Иттрий. М.: Наука, 1967. 158 с.
310. *Mc Masters O. D., Gschneider K. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1971, v. 25, № 2, p. 135.
311. *Mc Masters O. D., Gschneider K. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 30, № 3, p. 325.
312. *Osada K., Yameguchi S., Hirabayaschi M.* — Trans. Japan Inst. Metals, 1974. v. 15, № 4, p. 256.
313. *Корнилов И. И.* Титан. М.: Наука, 1975. 307 с.
314. *Flukiger R., Susz C. H., Heiniger F.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 40, № 2, p. 103.
315. *Roschel E., Loebick O., Raub C. J.* — Z. Metallkunde, 1973, Bd 64, № 5. S. 359.
316. *Моргунова Н. Н., Клыпшн Б. А., Бояршинов В. А.* Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975. 390 с.
317. *Sahm P. R., Killeas H. R.* — Metal Sci. J., 1971, v. 5, № 12, p. 1027.
318. *Livingston J. D.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, № 1, p. 197.
319. *Clinton J. R., Tyller E. H., Luo H. L.* — J. Phys.: F. Metall. Phys., 1977, v. 1, № 8, p. 1162.
320. *Рудницкий Н. А.* Термоэлектрические свойства благородных металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 148 с.
321. *Reinacher G.* — Metall, 1967, Bd 21, № 7, S. 717.
322. *Cornelis J., Wayman C.* — Scr. Met., 1974, v. 8, № 11, p. 1321.
323. *Вол А. Е., Каган И. К.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4, М.: Наука, 1979. 576 с.
324. *Masson D. B.* — Acta Metallurgica, 1960, v. 8, p. 71.
325. *Nagasawa A. J.* — Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 864.
326. *Jongg G., Palman H. Z.* — Metall., 1963, Bd 54m, S. 364.
327. *Staff I., Kiessler G., Gebhardt E.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 39, № 12, p. 219.
328. *Gebhardt E.* — Nucl. Metallurgy, 1964, v. 10, p. 303.
329. *Gschneidner K. A., Mc Masters O. D.* et al. — Metallurg. Trans., 1970, v. 1, p. 1961.
330. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.* Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 272 с.
331. *Mc Masters O. D., Gschneidner K. A., Venteicher R. F.* — Acta crystallogr., 1970, v. 24B, № 9, p. 1224.
332. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
333. *Tsumuraya K., Ohno Y., Nishikawa S.* — Mater. Sci. and Eng., 1975, v. 17, № 1, p. 169.
334. *Kieffer R., Nowotny H.* — Metall, 1963, Bd 17, S. 663.
335. *Эллиот Р. П.* Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургия, 1970. 450 с.
336. *Борухин Л. М., Корягина М. В., Хаютин С. Г.* и др.— Науч. тр./ ГИПРОЦМО. М.: Металлургия, 1974, вып. 41, с. 89.
337. *Pawle F., Reichel K.* — Z. Metallkunde, 1956, Bd 47, S. 347.
338. *Рудницкий А. А., Новикова О. А.* — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1596—1601.
339. *Obrowski W.* — Metall, 1963, Bd 17, № 2, S. 108.
340. *Раевская М. В., Соколовская Е. М.* Физикохимия рутения и его сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1979. 230 с.
341. *Sands D. E., Jolmson Q. C., Krikoriau O. H.* — Astra Crystal, 1962, v. 5, p. 1191.
342. *Веркоробин Л. Ф., Ковтун Г. П., Круглин А. А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1971, т. 6, с. 168.
343. *Palenzona A.* J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 66, p. 27—33.
344. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 6, с. 161.
345. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 5, с. 129.
346. *Obrowski W.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, S. 736.
347. *Гшнейднер К.* Сплавы редкоземельных металлов. М.: Мир, 1965. 298 с.
348. *O. Loebich Jr. and E. Raub.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 46, № 1, p. 7—15.
349. *Berndt A. F., Dwight A. E.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 242, p. 340.
350. *Thomson J. R.* — J. Less.-Comm. Metals, 1973, v. 5, p. 437.
351. *Кутайцев В. И., Чебаторев Н. Т.* — Атомная энергия, 1967, т. 23, № 6.
352. *Aselins J.* — Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 2169.
353. *Aronsson B.* — Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 109; 1963, v. 17, p. 2036.
354. *Schwomma O., Nowotny H., Wittman A.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd 94, S. 924.
355. *Edschammar L. E.* — Acta Chem. Scand., 1961, v. 20, p. 427; 1965, v. 19, p. 2124; 1968, v. 22, p. 2374.
356. *Shubert K., Lukas H. L., Meibner H. G.* — J. Metallkunde, 1969, Bd 50, S. 534.
357. *Sietschko W., Hollek H., Nowotny H.* — Monatsh. Chem., 1963, Bd 94, S. 838.
358. *Holleck H., Nowotny H., Benesowsky F.* — Monatsh. Chem., 1964, Bd 95, S. 1386.
359. *Raub E., Röschel E.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, № 8, S. 455—462.
360. *Еременко В. Н., Штепа Т. Д., Хоружая В. Г.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 2, с. 204—206.
361. *Борискина Н. Г., Корнилов И. И.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 2, с. 214—217.
362. *Еременко В. Н., Семенова Е. Л., Штепа Т. Д.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1980, № 2, с. 212—214.
363. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р.* — В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1971, с. 190—196.
364. *Молчанов Б. М., Глазунов М. П., Синицын В. И.* — Изв. АН СССР. Химия, 1973, т. 7, № 3, с. 660.
365. *Obrowski W.* — Metall, 1965, Bd 19, S. 745.
366. *Raub E., Fritzsche W.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, S. 779.
367. *Schwomma O., Nowotny H., Wiltmann A.* — Monatsch. Chem., 1964, Bd 95, S. 1538.

368. *Hurley G. E., Brophy J. H.* — J. Less-Comm. Metals, 1964, № 7, p. 267—277.
369. *Егизбаева К. Е.* — В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, с. 235—237.
370. *Das B. K., Schmerling M. A., Lieberman D. S.* — Mater. Sci. Eng., 1970, v. 6, p. 248.
371. *Greenfield P., Beck P. A.* — J. Metals, 1956, v. 8, p. 265.
372. *Raub E., Fritzsche W.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd. 54, S. 317—319.
373. *Пантелеймонов А. Л., Ахметзянов К. Г., Соколов И. Г.* — Вестник МГУ. Химия, 1957, № 6, с. 57.
374. *Kaufman A. R. et al.* — WADD Tech. Rept., 1960, p. 181/Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, 8 Auflage, Ruthenium, 1970, Bd 63, S. 195.
375. *Schmerling M. A., Das B. K., Lieberman D. C.* — Met. Trans., 1970, v. 1, p. 3273.
376. *Пантелеймонов А. Л., Нестерова О. П., Ахметзенов К. Г.* — Вестник МГУ. Химия, 1965, № 6, с. 20.
377. *Тищенко Г. С., Кулик Л. Я., Черногоренко В. Б.* — В кн.: Сплавы благородных металлов. М.: Наука, 1977.
378. *Rundgwist S.* — Acta Chem. Scand., 1962, v. 16, p. 287.
379. *Hegding R. D., Colvert L. D.* — Can. J. Chem., 1971, v. 39, p. 955.
380. *Holseth H., Kseushus A.* — J. Less. Comm. Metals, 1968, v. 16, p. 479.
381. *Кузьмин Р. Н., Журавлев Н. Н.* — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 218.
382. *Журавлев Н. Н., Кертес А. Ж.* — Экспериментальная и теоретическая физика, 1957, т. 32, с. 1313.
383. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Бирун Н. А.* — ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1960—1962.
384. *Raub E., Mahler W.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 3, S. 210.
385. *Wopersnow W., Raub Ch.* — Metall, 1979, H. 12, S. 1261.
386. *Anderson E., Hume-Rothery W.* — J. Less-Comm. Metals, 1960, v. 2, p. 443—450.
387. *Flewitt P., Tate A.* — J. Less-Comm. Metals, 1972, v. 27, p. 339.
388. *Rapperport E. J., Smith M. F.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1964, v. 230, № 1, p. 6—11.
389. *Raub E., Mahler W.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 4, S. 282—290.
390. *Hellawell A.* — J. Less-Comm. Metals, 1959, v. 1, p. 343—347.
391. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, № 2, с. 439—441.
392. *Raub E., Menzel D.* — Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, S. 831—833.
393. *Корнилов И. И., Мясникова К. П.* — Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 4, с. 159.
394. *Раевская М. В., Соколовская Е. М.* и др. — Вестник МГУ. Химия, 1974, № 4, с. 467.
395. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, в. 6, с. 1467—1478, 1469—1470.
396. *Рошан Н. Р., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — В кн.: Новые методы построения диаграмм состояния. М.: Наука, 1972, с. 89—92.
397. *Hutchinson T.* — Plat. Met. Rev., 1972, v. 16, № 3, p. 88—90.
398. *Raub Cu., Röschel E., Menzel D., Gadnof M.* — Metall, 1971, v. 25, № 7, p. 761—762.
399. *Loelich O., Raub E.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 46, № 1, p. 1—6.
400. *Tandelli A., Palenzona A.* — Revue de Chimie Minerale, 1976, v. 13, № 1, p. 54—61.
401. *Spear Kare E.* — U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec., Publ., 1978, № 496/2, p. 744—762.
402. *Еременко В. Н., Семенова Е. Л., Штепа Т. Т.* Металлофизика. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 52, с. 112—116.
403. *Семенова Б. Л.* Получение и исследование свойств новых материалов. Киев: Наукова думка, 1978, с. 40—45.
404. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: Пер. с англ. Т. I, II. М.: Металлургиздат, 1962. 607 с., 1487 с.
405. *Ghassem H., Raman A.* — Metall Trans., 1973, v. 4, № 3, p. 745—748.
406. *Raman A.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 48, № 1, p. 111—117.
407. *Park John.* — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1968, A72, № 1, p. 11—17.
408. *Штепа Т. Д.* Физическая химия конденсированных фаз сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев: Наукова думка, 1975, с. 175—191.
409. *Raub E., Roschel E.* — Z. Metallkunde, 1966, Bd 57, № 7, S. 546—551.
410. *Raman A., Schubert K.* — Z. Metallk., 1964, Bd 55, № 11, S. 704—707.
411. *El—Boragy M., Jain K. C., Mayer H. W., Schubert K.* — J. Metallk., 1972, Bd 63, № 11, p. 751—753.
412. *Waterstrat R. M., Manuszewski R. C.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 52, № 2, p. 293—305.
413. *Rummery T. E., Heyding R. D.* — Canad. J. Chem., 1967, v. 45, № 2, p. 131—137.
414. *Cao Clinton C., Duwez Pol, Tsueichaug C.* — J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 11, p. 4282—4284.
415. *Raub E., Roschel E.* — Z. Metallk., 1969, Bd 60, № 2, S. 142—144.
416. *Jangg Gerhard, Dörtbudak Tarran.* — Z. Metallk., 1973, Bd 64, № 10, S. 715—719.
417. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения/*Дмитриева В. Н., Резухина Т. Н., Вареха А. М.* и др. М.: Наука, 1973, с. 185—186.
418. *Griffin R. B., Gschneider K. A.* — Met. Trans., 1971, v. 2, № 9, p. 2517—2521.
419. *Le Roy J., Moreau J. M., Paccard D., Parthe E.* — Acta Crystallogr., 1979, № 35, p. 1437—1439.
420. *Le Roy J., Paccard D., Moreau J. M.* — J. Less-Comm. Metals, 1980, v. 72, № 1, p. 11—15.
421. *Olcese G. L.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 33, № 1, p. 71.
422. *Rogl P., Nowotny H., Benesovsky F.* — J. Monatsh. Chenue, 1971, Bd 102, № 3, S. 678—686.
423. *Ferro R., Capelli R., Marazza R.* e. a. — Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis. mat. e. natur., 1968 (1—69), v. 45, № 6, p. 556—563.
424. *O' Connor G. P., Ralph B. A.* — Phil. Mag., 1972, v. 26, № 1, p. 113—142.
425. *Borchers H., Saur G., Lehmann W.* — Metall, 1969, v. 26, № 23, p. 543.
426. *Copeland M. I., Goodrich D.* — J. Less-Comm. Metals, 1969, v. 18, № 4, p. 347—355.
427. *Giessen B. C., Dangel P. N., Grant N. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 13, p. 62—70.
428. *Журавлев Н. Н., Смирнова Е. М.* — Кристаллография, 1965, т. 10, вып. 6, с.828—832.
429. *Waterstrat R., Manuszewski R.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32. p. 79—89, 331, 343.

430. *Thomson J.* — J. Less-Comm. Metals, 1972, v. 27, № 3, p. 293—296.
431. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Шехтман В. С.* — ЖНХ, 1963, т. VIII, вып. 11, с. 2549—2555.
432. *Тылкина М. А., Цыганова И. А., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, вып. 7, с. 1917— 1927.
433. *Плеханова Э. А., Курумчина С. Х., Еголев В. Ф.* — ФММ, 1969, т. 27, вып. 3, с. 473—477.
434. *Bucher E., Brinkman W. F.* — Phys. Rev., 1970, v. 1, p. 35—39.
435. *Raub E., Roschel E.* — Z. Metallk., 1970, Bd 61, № 2, S. 113—115.
436. *Raub E.* — Z. Metallk., 1964, Bd 55, № 6, S. 18—21.
437. *Тылкина М. А., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, т. VII, вып. 6, с. 1471—1473.
438. *Рудницкий А. А., Полякова В. П.* — ЖНХ, 1962, т. VII, вып. 10, с. 2361—2366.
439. *Park J. J.* J. Res. Nat. Bur. Standards, 1968, A72, № 1, p. 11—17.
440. *Loebich O., Raub Ch. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 55, № 1, p. 67—86.
441. *Riccardo F., Renzo C., Stefano D., Gabriele C.* — Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1968 (1969), 45, № 6, p. 564—566.
442. *Vucht J. H. N., Buschow K. H. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 48, № 2, p. 345—347.
443. *Sato Y., Sivertsen J. M., Toth L. E.* — Phys. Rev., 1970, Bd 1, № 4, S. 1402—1410.
444. *Угодникова Л. А., Волкенштейн Н. В., Циовкин Ю. Н.* — ФММ, 1971, т. 31, вып. 3, с. 543—547.
445. *Мищенко А. П., Сарычева М. Е., Грязнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Химия, 1977, № 7, с. 1620—1622.
446. *Савицкий Е. М., Правоверов Н. Л.* — ЖНХ, 1961, т. V, вып. 2, с. 499—501.
447. *Чупина Л. И., Зиновьев В. Е., Полякова В. П.* и др. — ФММ, 1979, т. 48, вып. 3, с. 476—483.
448. *Иверонова В. И., Кацнельсон А. А., Попова И. И.* и др. — УФЖ, 1969, т. 14, № 10, с. 1647—1949.
449. *Wen L., Spruiell J., Williams R.* — J. Appl. Cryst., 1970, v. 3, № 5, p. 297—299.
450. *Hass H., Lucke K.* — Scr. Met., 1972, v. 6, № 8, p. 715—720.
451. *Mendelsohn M. H., Manaka J. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32, № 2, p. 314—316.
452. *Jandelli A., Palenzona A.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 38, № 1, p. 1—7.
453. *Дмитриева В. Н., Есаулов Н. П., Журавлев Н. Н.* и др. — Труды/ИФМ УНЦ АН СССР, 1971, вып. 28, с. 58—68.
454. *Neumann J. P., Ipser H., Chang Y. A.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, № 1, p. 29—31.
455. *Kou S., Chang Y. A.* — Acta met., 1975, v. 23, № 10, p. 1185—1190.
456. *Tien-Hong C., Herbert I., Chang Y.* — Z. Metallk., 1977, Bd. 68, № 2, S. 141—147.
457. *Hiroshi J.* — Acta crystallogr., 1980, A36, № 2, p. 299—303.
458. *Alasafi K. M., Chattopadhyay T., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, v. 59, № 1, p. 41—50.
459. *Pratt J. I., Myles K. M., Darby J. B., Mueller M.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 14, № 4, p. 427—433.
460. *Шурин А. К., Петьков В. В.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 2, с. 166—168.
461. *Loebich O., Raub E.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 30, № 1, p. 47—62.

462. *Joël Le R., Jean-Michel M., Dominique P., Erwin P.* — Acta crystallogr., 1977, Bd 33, № 8, p. 2414—2417.
463. *Palenzona A., Iandelli A.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 34, № 1, p. 121—125.
464. *Longworth G., Harris L. K.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 33, № 1, p. 83—90.
465. *Moreanu J. M., Parthe E.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32, № 1, p. 91—96.
466. *Olcese G. L.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 33, № 1, p. 71—81.
467. *Thomson J. R.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 13, № 3, p. 307—312.
468. *Savitskii E. M., Polakova V. P.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 43, № 2, p. 169—177.
469. *Fornasini M. L., Mugnoli A., Palenzona A.* — Acta crystallogr, 1979, B35, № 9, p. 1950—1953.
470. *Tandelli A., Palenrona A.* — Revue de Chimie minerale, t. 10, 1973, № 1—2, p. 303—308.
471. Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р.* и др. М.: Наука, 1975. с. 102—104.
472. *Mydosh J. A.* — J. Low. Temp. Phys., LT 13, v. 2, N-V—L.: 1974, p. 506—509.
473. *Loebich O., Ir. Raub E.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 31, № 1, p. 111—118.
474. *Yakinthos J. K., Gamari-Seale H., La Forest* — J. Phys. status solidi (a), 1977, v. 40, № 2, K105—K108.
475. *Machado da Silva J. M.* — J. Phys., 1979, v. 40, № 5, p. 152—153.
476. *Jordan R. G., Loebich O.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 39, № 1, p. 55—62.
477. *Mafhovic T., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 55, № 1, p. 45—52.
478. *Zwigmann G.* — Z. Metallkunde, 1963, Bd 54, № 5, S. 517—521.
479. *Khalaff K., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 37, № 1, p. 129—140.
480. *Neumann J. P., Chang Y. A.* — Met. Trans., 1976, A7, № 9, p. 1291—1293.
481. *Tidman J. P., Hedgcoek F. T.* — Indian J. Materials, 1973, v. 4, № 2, p. 175—177.
482. *Harris T. R., Norman M., Bryant A. W.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 16, № 4, p. 427—440.
483. *Bryant A. W., Bird J. M., Prott J. N.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 42, № 2, p. 249—253.
484. *Anontatmula R. P.* — Acta met., 1975, v. 23, № 10, p. 1205—1209.
485. *Fort D., Smallman R. E., Harris I. R.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 31, № 2, p. 263—279.
486. Металлические монокристаллы/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.* и др. М.: Наука, 1976, с. 127—132.
487. Сплавы редких и тугоплавких металлов с особыми физическими свойствами/*Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М.* М.: Наука, 1979, с. 254—259.
488. *Bhan S., Gödecke T., Panday R. K., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 16, № 4, p. 415—425.
489. *Гузей Л. С., Эванс Дж., Харрис И. Р.* — Титан. Металловедение и технология. Труды 3-й международной конференции по титану. М.: 1978, т. 3, с. 393—399.
490. *Röschel E., Raub C.* — Z. Metallk., 1971, Bd 62, № 11, S. 840—842.

491. *Khalaff K., Schubert K.* — Z. Metallk., 1974, Bd 65, № 5, S. 379—382.
492. *Matkovic P., Wopersnow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 56, № 1, p. 69—75.
493. *Majni G., Ottaviani G., Zani A.* — Non-Cryst. Solids, 1978, v. 29 (3), p. 301—309.
494. *Ellner M., Gödecke T., Schubert K.* — Z. Metallk., 1973, № 8, S. 566—568.
495. *Marcotte V. C.* — Metall Trans., 1977, B 8, № 1, p. 185—188.
496. *Gissen B. S., Grant N. J., Parker D. P., Manuszewski R. C., Waterstrat R. M.* — Metall Trans., 1980, A11, № 5, p. 709—715.
497. *Waterstrat R. M., Giessen C., Kosh Rosemarie Manuszewski R. C.* — Metall Trans., 1978, A9, № 5, p. 643—648.
498. *Matkovic T., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 55, № 2, p. 177—184.
499. *Wopersnow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 48, № 1, p. 79—87.
500. *Ман Л. И., Имамов Р. М.* — Кристаллография, 1979, т. 24, № 3, с. 632—635.
501. *Wopersnow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 51, № 1, p. 35—44.
502. *Mdrkovic P., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 52, № 2, p. 217—220.
503. *Бабанова Е. Н., Чемеринская Л. С., Обласов А. К.* и др. — Физика металлов и их соединений, 1978, № 6, с. 3—8.
504. *Пальгуев Е. В., Куранов А. А., Сюткин П. Н.* и др. — ФММ, 1976, т. 42, № 1, с. 57—62.
505. *Пынько В. Г., Живаева Л. В., Экономов Н. А.* и др. — ФММ, 1978, т. 45, № 4, с. 879—881.
506. *Терехов Г. И., Тагирова Р. Х., Иванов О. С.* — В кн.: Сплавы для атомной энергетики. М.: Наука, 1979, с. 119—123.
507. Диаграммы состояния металлических систем, М.: ВИНИТИ, 1968, вып. XIV, с. 95.
508. *Nellis W. J., Brodsky M. H.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, № 3, p. 1007—1008.
509. *Терехов Г. И., Синякова С. И., Ведерников М. В.* и др. — В кн. Физхимия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. М.: Наука, 1968, с. 103—106.
510. *Ведерников М. В., Терехов Г. И., Синякова С. И.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1969, № 4, с. 191—199.
511. *Cromer Don T., Larson Allen C., Roof R. B.* — Acta crystallorg., 1973, Bd 29, № 3, p. 564—567.
512. *Безносикова А. В., Смотрицкая Е. С., Чеботарев Н. Т.* — Атомная энергия, 1968, т. 25, № 5, с. 430—431.
513. *Gromer Don T.* — Acta crystallogr., 1975, Bd 31, № 6, p. 1760—1761.
514. *Irani R., Cahn R.* — Nature, 1970, v. 226, № 5250, p. 1045—1046.
515. *Карпенюк А. М., Пресняков А. А., Джанбусинов Е. А., Мелихов В. Д.* — УФЖ, 1970, т. 15, № 1, с. 139—141.
516. *Гейченко В. В., Конюка А. К.* — УФЖ, 1976, т. 21, № 10, с. 1648—1653.
517. *Chang Y. A., Hsioa Y., Kau S.* 4 ème Conf. thermodyn. chim., Montpellier, 1975, v. 3, S. 1., s. a. 241—247.
518. *Srikrishnan V., Ficalora P. J.* — Metal Trans., 1974, v. 5, № 6, p. 1471—1475.
519. *Jandelli A., Palenzona A.* — J. Less-Comm. Metals, 1975, v. 43, № 4, p. 205—209.

520. *Harris I. R., Gardner W. E., Taulor R. H.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 31, № 1, p. 151—158.
521. *Wald F., Rosenberg A.* — Trans. AIME, 1965, v. 233, № 4, p. 796—799.
522. *Bronger W., Klemm W.* — Z. Anorg. Allgem. Chem., 1962, Bd 319, S. 58—71.
523. *Jain K. C., Bhan S.* — Trans. Ind. Inst. Met., 1973, v. 25, № 3, p. 100—102.
524. *Tisone T., Drobek J.* — J. Vacuum Sci. and Techn., 1972, v. 9, № 1, p. 271.
525. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Воронова Л. И.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1983, № 3, с. 19—21.
526. *Gold W., Schubert K.* — J. Kristallogr., 1969, v. 128, № 3—6, p. 406—413.
527. *Jain K., Bhan S.* — Trans. Ind. Inst. Met., 1966, v. 19, p. 49—52.
528. *Waterstaat R. W.* — Met. Trans., 1973, v. 4, № 2, p. 355—466; № 6, p. 1585—1592.
529. *Giessen B., Koch R., Grant N.* — Trans. AIME, 1965, v. 233, № 5, p. 855—859.
530. *Giessen B., Grant N., Parker D.* a. a. — Trans. AIME, 2980, v. 11A, № 5, p. 709—715.
531. *Waterstrat R. M.* — Met. Trans., 1973, v. 4, № 2, p. 455—466; № 6, p. 1585—1592.
532. *Ocken H., Vucht J.* — J. Less-Comm. Metals, 1968, v. 15, № 2, p. 193—199.
533. *Knapton A. G.* — Plat. Met. Rev., 1980, v. 24, № 2, p. 64—69.
534. *Левин М. М., Жорова Л. П.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1966, № 6, с. 146—149.
535. *Власова Е. Н., Сапожникова Т. П.* — ФММ, 1970, т. 30, вып. 5, с. 980—985.
536. *Darling A.* — Plat. Met. Rev., 1963, v. 7, № 7, p. 96—103.
537. *Rand C. C., Peterson D. E., Roof R. B.* — J. of Nucelar Materials, 75 (1978), № 2, p. 261—273.
538. *Kitchingman W., Rickwick K.* — J. Nucelar Materials, 1966, v. 18, № 2, p. 219.
539. *Lawson A.* — Phys. Letters, 1970, A33, № 4, p. 231—232.
540. *Wise E. M.* Gold Recovery, Properties and Applications. D. Van Nostrand. Co. Juc., 1964. 367 p.
541. *Micme J. M., Gaun-Escard M., Bros I. P.* — High. Temp. Press, 1977, v. 9, № 4, p. 465—469.
542. *Shan I. D., Parlee N. A. D.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 5, p. 869—872.
543. *Raub E., Wörwag G.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 2, S. 119—128.
544. *Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Буденная Л. Д.* и др. — ЖНХ, 1956, т. 1, № 5, с. 1052—1063.
545. *Правоверов Н. Л., Бегетова И. С.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1969, № 6, с. 177—180.
546. *Меньшикова А. З., Дорофеев Ю. А., Тасникова Г. П.* и др. — ФММ, 1979, т. 47, № 6, с. 1185—1189.
547. *Карпов Ю. Г., Сидоренко Ф. А., Верещагин Ю. А.* и др. — ФММ, 1978, т. 45, № 2, с. 294—297.
548. *Карпов Ю. Г., Сидоренко Ф. А., Верещагин Ю. А.* и др. — ФММ, 1979, т. 47, № 2, с. 279—283.
549. *Пальцев Е. В., Куранов А. А., Стюткин П. Н., Сидоренко Ф. А.* — ФММ, 1976, т. 41, № 3, с. 549—552.

550. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Куприна В. В.* и др. — ЖНХ, 1962, т. 7, № 5, с. 1110—1116.
551. *Raub E., Wörwag G.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 7, S. 513—515.
552. *Рогельберг И. Л., Тарасова Т. Ф., Пальцев Е. В., Карболин В. М.* — Научн. тр. ГИПРОЦМО. М.: Металлургия, 1976, вып. 51, с. 43—52.
553. *Raub E., Wörwag G.* — Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, № 1, S. 52—57.
554. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Озерова З. П., Акатова Е. В.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 11, с. 2395—2402.
555. *Muan Arnulf.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1962, v. 224, Oct., p. 1081.
556. *Hines W. A., Budnick J. G., Menotti A. H., Paulino R. N., Burch T. I.* — Phys. Rev., 1979, Bd 19, № 1, S. 338—339.
557. *Rao K. V., Rapp O., Lohannesson Ch.* et al. — Physica, 1977, BC86—BC88, Part 2, p. 831—832.
558. *Mc. Canl C., Krohn R., Autonio C. D.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 2, p. 432.
559. *Butts A.* Silver Economics, Metallurgy and Use. New-Jersey: D. Van Nostrand, Com. Inc., 1967. 448 p.
560. *Gebhart E., Petzow G.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, № 6, S. 373.
561. *Petzow G., Wagner E.* — Z. Metallkunde, 1961, Bd 52, № 11, Part 1, S. 736.
562. *Petzow G., Wagner E.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd 53, № 3, Part 2, S. 189.
563. *Gebradt E., Petzow E.* — Z. Metallkunde, 1959, Bd 50, № 12, S. 693.
564. *Knotek O., Lugschneider E., Frings P.* — Metall, 1977, Bd 31, № 12, S. 1305.
565. *Knotek O., Lugschneider E., Frings P.* — Metall, 1978, Bd 32, № 1, S. 33.
566. Tutanso to nezy sory. — Cast and Heat Treat., 1979, v. 32, № 2, p. 76.
567. *Новикова О. А.* — Труды ин-та металлургии АН СССР. М.: Металлургия, 1962, т. 11, с. 148—151.
568. *Mallory P. L., Hensel F. R., Wiggs J.* et al. — Chem. Abstr., 1949, v. 43, p. 5357.
569. *Egan T. E.* — Chem. Abstr., 1958, v. 52, p. 934.
570. *Knigton I. B., Burries L., Feder H. M.* — Nucl. Sci. Abstr., 1961, v. 15, p. 12991.
571. *Messing A. G., Dean O. S.* — Nucl. sci. Abstr., 1960, v. 14, p. 17931.
572. *Каратыгина Е. П., Бурнашова В. В., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Металлофизика. Вып. 52, Киев: Наукова думка, 1974, с. 105
573. *Berndt A. F., Dwight A. E.* — Trans. AIME, 1968, с. 242, р. 340.
574. *Hollec H.* — J. Less-Comm. Metals., 1977, v. 52, № 1, p. 167—172.
575. *Bozorth R. M.* — Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 1595.
576. *Shaltiel D., Wrnick I. H., Jaccarino V.* — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 979.
577. *Kumagai Ken-Ichi, Asayama Kunisuke.* — J. Phys. Sci. Jap., 1975, v. 39, № 2, p. 543.
578. *Holleck H.* — J. Nucl. Mater., 1977, v. 66, № 3, p. 273—282.
579. *Dwight A. E., Darby I. B., Lam D. L.* — Nucl. Sci. Abstr., 1964, v. 18, p. 25970.
580. *Holleck H., Kleykamp H.* — J. Nucl. Mater., 1970, v. 35, p. 158.
581. *Гусева Л. Н., Долинская Л. К., Борискина Н. Г.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 5, с. 209—219.

582. *Vollenkle H., Wittman A., Novotny H.* — Monatch. Chem., 1966, Bd. 64, S. 506.
583. *Dwight A. E., Beck P. A.* — Trans. AIME, 1969, v. 245, p. 389.
584. *Holleck H., Tuemmler T.* — J. Nucl. Mater., 1967, Bd 23, S. 88.
585. *Nevitt M. V., Downey J. W., Morris R. A.* — Trans. AIME, 1961, v. 218, p. 1019.
586. *Matthias B. T., Geball T. H., Compton V. B.* — Rev. Mod. Phys., 1963, v. 3, p. 1.
587. *Pillay R. G., Nagarajan R., Tandon P. N.* — J. Phys., 1979, v. 40, № 3, p. 218—220.
588. *Clogston A. M., Matthias B. T., Williams H. I.* — Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 541.
589. *Hörz G., Ziedorf R.* — Z. Metallkunde, 1976, Bd 67, № 11, S. 758—765.
590. *Bryant R. T.* — J. Less-Comm. Metals., 1962, v. 4, № 1, p. 62—68.
591. *Schmidt E. F., Barlett M. C., Orgeb H. R.* — Nucl. Sci. Abstr., 1963, v. 17, p. 29312.
592. *Banus M. D., Lavine M. C.* — Mater. Res. Bull., 1966, v. 1, p. 6.
593. *Grant N. I., Abrohamson E. P.* — Chem Abstr., 1962, v. 56, p. 3252.
594. *Aritomi N., Nikada H.* — J. Japan Inst. Met., 1973, v. 37, p. 127.
595. *Holz F. C., van Thyne R. I.* — Nucl. Sci. Abstr., 1963, v. 17, p. 14827.
596. *Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Полякова В. П.* — ЖНХ, 1963, т. 8, № 1, с. 146—148.
597. *Панфилов А. С., Свечкарев И. В.* — В кн.: Материалы 2-го Укр. респ. семинара. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3—6.
598. *Раевская М. В., Васекин В. В., Чемлева Т. А., Конобас Ю. И.* — Вестник МГУ: Химия, 1984, т. 25, № 1, с. 107—109.
599. *Rogl P.* — Monatch. Chem., 1979, v. 110, № 1, p. 235—243.
600. *Holleck H., Kleykamp H., Franco J. J.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 5, S. 298—302.
601. *Doyle N. I., Taylor A.* — J. Les-Comm. Metals, 1965, v. 9, № 3, p. 190—205.
602. *Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Кондахчан И. Г.* — В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974, с. 123—126.
603. *Славев А. Г., Портной В. К., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* Изотермическое сечение диаграммы состояния Ag—Rh—Dy при 600 °С. — Деп. ВИНИТИ, 3. III. 77, № 906—77.
604. *Рудницкий А. А., Хотинская А. Н.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 12, с. 2781—2784.
605. *Raub E., Falkenburg G.* — Z. Metallkunde, 1964, Bd 55, № 7, S. 392—397.
606. *Hansen R. C., Raman Arvamudhan.* — Z. Metallkunde, 1970, Bd 61, № 2, S. 115—120.
607. *Holleck H.* — J. Less-Comm. Metals., 1977, v. 52, № 1, p. 167—172.
608. *Holleck H.* — J. Nucl. Mater., 1977, v. 66, № 3, p. 273—282.
609. *Braun H. F., Berry G., Rindserer L.* — J. Less-Comm. Metals, 1974, v. 68, № 1, p. 1.
610. *Holleck H., Kleykamp H.* — J. Nucl. Mater., 1972, Bd 54, № 1, S. 47—54.
611. *Haines H. R., Potter P. E.* — Thermodun. Nucl. Mater., Proc. Symp. Vienna, 1974, v. 2, Vienna, 1975, p. 145—172. Discuss. 172—173.
612. *El-Boragy M., Scubert K.* — Z. Metallkunde, 1971, Bd 62, № 9, S. 667—675.
613. *Masumota Hakaru, Watanabu Kioyshi.* — J. Jap. Inst. Metals, 1975, v. 39, № 10, p. 1005—1009.

614. *Кузьмин Р. Н., Никитина С. В.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1960, № 4, с. 215—217.
615. *Seidel E. R., Litterst F. J., Kalvios G. M.* — J. Magn. and Magn. Mater., 1975, v. 1, № 1, p. 19—22.
616. *Hines W. A., Budnick J. J., Menotti A. H., Paolino R. N., Burch T. H.* — Phys. Rev., 1979, v. B19, № 1, p. 338—347.
617. *Рудницкий А. А., Полякова В. П.* — ЖНХ, 1962, т. 7, № 1, с. 151—156.
618. *Horyn R.* — J. Less-Comm. Metals., 1976, v. 44, p. 221—227.
619. *Horyn R.* — J. Less-Comm. Metals., 1976, v. 45, p. 315—321.
620. *Horyn R.* — J. Less-Comm. Metals., 1976, v. 50, № 1, p. 7—14.
621. *Chiu L. B., Elliston P. R., Steward A. M., Taylor K. N. R.* — J. Less-Comm. Metals., 1979, v. 65, № 1, p. 59—66.
622. *Chiu L. B., Elliston P. R., Steward A. M., Taylor K. N. R.* — J. Phys. 1979, v. F9, № 5, p. 955—965.
623. *Drys M.* — J. Less-Comm. Metals., 1977, v. 52, № 1, p. 81—85.
624. *Panda S. C., Phal Ram Bhaus.* — Proc. Symp. Phase Transform. and Phase Equilibria. Bangalore. 1975, Bd. 1, 1977, S. 352—358.
625. *Horyn R., Folick-Kokot L., Iliev N.* — J. Less-Comm. Metals, 1978, v. 57, № 2, p. 69—74.
626. *Leger J. M., Susse C., Mele B. Vodar.* — C. r. Acad. Sci., 1967, v. C165, № 17, p. 892—895.
627. *Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Алтунина Л. Н., Максимова М. В.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 5, с. 1112—1118.
628. *Григорьев А. Т., Пожарская Г. В.* — ЖНХ, 1963, т. 8, № 1, с. 141—145.
629. *Григорьев А. Т., Пожарская Г. В.* — ЖНХ, 1963, т. 8, № 12, с. 2694—2699.
630. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Куприна В. В., Рыбакова Л. И.* — ЖНХ, 1956, т. 1, № 5, с. 1067—1073.
631. *Krishna R. K.* — J. Less-Comm. Metals, 1965, v. 9, № 1, p. 70—75.
632. *Raub E., Loebich O., Plate W., Krill H.* — Z. Metallkunde, 1971, Bd 62, № 11, S. 826—830.
633. *Khan H. R., Raub Ch. J.* — J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 64, № 1, p. 1—5.
634. *El-Boragy M., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1971, Bd 62, № 4, S. 314—322.
635. *Правоверов Н. Л., Бегетова И. С.* — Труды/ВНИИЭМ. М.: Отделение ВНИИЭ по стандартизации и нормализацни в электротехнике, 1978, т. 57, с. 102—104.
636. *Славев А. Г., Портной В. К., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Вестник МГУ. Химия, 1978, т. 19, № 3, с. 289—292.
637. *Славев А. Г., Портной В. К., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Вестник МГУ. Химия, 1977, т. 18, № 6, с. 695—698.
638. *Rao N. Kondal., Winterhager H.* — Trans. Ind. Inst. Metals, 1956—1957, v. 10, p. 139—148.
639. *Лобода Т. П., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* — Исследование взаимодействия палладия с серебром, титаном и цирконием. — Деп. ВИНИТИ, 31.01.75, № 273—75. 10 с.
640. *Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Захарова М. И., Максимова М. В.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 4, с. 894—901.
641. *Пугачев В. А., Николаев Е. И., Бусол Ф. И., Нам Б. П., Шабалин И. Н.* — ЖФХ, 1973, т. 47, № 1, с. 36—40.
642. *Черняев И. И., Желиговская Н. Н., Борисенкова М. К., Субботина Н. А.* — ЖНХ, 1968, т. 13, № 6, с. 1620—1625.
643. *Krompbolz K., Weiss Abarich.* — J. Less-Comm. Metals, 1967, v. 50, № 2, p. 213—222.

644. *Köster W., Rawe H. R., Tackenchi J.* — Z. Metallkunde, 1962, Bd. 53. № 12, S. 749—754.
645. *Chen W., Tsuei C.* — Phys. Rev., 1972, v. 5, № 3, p. 901—904.
646. *Subrachnayan A. V., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1973, v. 32, № 2, p. 199—206.
647. *Bhesgava M. K., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 9, S. 542—545.
648. *Schubert K., Heinzich S.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 6, S. 353—355.
649. *Kosovink J., El-Boragy M., Schubert K.* — Metall, 1972, Bd 26, № 9, S. 917—920.
650. *Kosovink J., Grgasovic T.* — Z. Rud. Metal, 1972, № 1, S. 65—77.
651. *El-Boragy M., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1970, Bd 61, № 8, S. 579—584.
652. *Терехов Г. И., Синякова С. И., Тагирова Р. Х., Иванов О. С.* — Реакторное материаловедение: Труды конф. по реакторному материаловедению. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 256, 257—275.
653. *Marcus M. A.* — Acta Met., 1979, v. 27, № 5, p. 891—902.
654. *Woperanow W., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1977, v. 52, № 1, p. 1—12.
655. *Mayer H. W., Bhatt J. S., Schubert K.* — J. Less-Comm. Metals, 1979, v. 66, № 1, p. 1—9.
656. *Кестер В., Гмелинг В. В.* Тонкая структура и свойства твердых растворов. М.: Металлургия, 1968, с. 83—98.
657. *Blissard M., Boolchand P., Longouche G.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 3, Part 2, p. 2075—2077.
658. *Лащук Е. П.* Фазовые равновесия в системе никель—палладий—молибден. — Деп. ВИНИТИ, 1983.
659. *Modosh L. A., Roth S.* — Phys. Letters, 1979, v. A69, № 5, p. 350—352.
660. *Zwingmann G.* — Metall, 1964, Bd 18, № 7, S. 708—710.
661. *Köster W., Aallam M.* — Z. Metallkunde, 1958, Bd 49, № 5, S. 140—148.
662. *Куприна В. В., Григорьев А. Т.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1961, т. 4, № 1, с. 7—10.
663. *Григорьев А. Т., Куприна В. В.* — ЖНХ, 1961, т. 6, № 8, с. 1891—1901.
664. *Куприна В. В., Григорьев А. Т.* — ЖНХ, 1958, т 3, № 12, с. 2736—2739.
665. *Пантелеймонов Л. А., Бирун Н. А., Губиева Д. Н.* — ЖНХ, 1960, т. 5, № 7, с. 1635—1637.
666. *Коуров Н. И., Циовкин Ю. Н., Волкенштейн Н. В.* — ФТТ, 1979, т. 21, № 5, с. 1511—1514.
667. *Циовкин Ю. Н., Коуров Н. И., Волкенштейн Н. В.* — ФММ, 1976, т. 42, № 2, с. 406—408.
668. *Келарев В. В., Вохмянин А. П., Пирогов А. Н., Сидоров С. К.* — Труды ин-та физики металлов АН СССР. Свердловск: Изд-во ин-та физики металлов, 1977, вып. 35, с. 34—40.
669. *Волков В. А., Куранов А. А., Машаров С. И., Сюткин П. Н.* — ФММ, 1979, т. 47, № 3, с. 516—523.
670. *Дехтяр И. Н., Нищенко М. М., Шевченко В. И.* — Физика низких температур, 1978, т. 4, № 8, с. 1068—1071.
671. *Zentkova A., Duhaj P., Zentko A., Tima T.* — Phisica. 1977, BC86—BC88, Part 2, p. 787—789.
672. *Карпов Ю. Г., Сидоренко Ф. А.* — ФММ, 1979, т. 47, № 2, с. 279—283.

673. *Григорьев А. Т., Пантелеймонов Л. А., Соколовская Е. М., Бунина Т. В., Мастюгина М. В.* — Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, т. 27, с. 185—197.
674. *Butoin P., Duhaj P.* — Crehost J. Phis., 1976, v. B26, № 2, p. 208—214.
675. *Волков В. А., Куранов А. А., Сюткин П. А., Машаров С. И.* — ФММ, 1979, т. 47, № 3, с. 617—621.
676. *Wopersnow W., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1976, Bd 67, № 12, S. 807—810.
677. *Landolt C., Muan A.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 4, p. 891—796.
678. *Новикова О. А., Рудницкий А. А.* — ЖНХ, 1958, т. 3, с. 729—749.
679. *Carmio S. M., Meijering J. L.* — Z. Metallkunde, 1973, Bd 64, № 3, S. 170—175.
680. *Oppelt A., Bushow K. H.* — Phys. Rev. Solid State, 1976, v. 13, № 11, p. 4698—4704.
681. *Chattopodhyay T., Khalaff K., Schubert K.* — Metall, 1974, Bd 28, № 12, S. 1160—1168.
682. *Gadella A. A., Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, № 5, S. 307—310.
683. *Конецкий И. В., Павлюченко А. В.* — ФММ, 1976, т. 42, № 2, с. 296—299.
684. *Khaldoun M., Alasafi, Schubert K.* — Z. Metallkunde, 1979, Bd 70, № 11, S. 746—749.
685. *Статнова Е. А., Куприна В. В.* — Вестник МГУ. Химия, 1974, т. 15, № 2, с. 243—245.
686. *Статнова Е. А., Куприна В. В.* — Вестник МГУ. Химия, 1974, т. 15, № 3, с. 373—374.
687. *Lewis B. G., Williams D. E. G.* — J. Less-Comm. Metals, 1976, v. 44, p. 337—339.
688. *Williams D. E. G., Lewis B. G.* — Z. Metallkunde, 1979, Bd 70, № 7, S. 386—389.
689. *Матвеева М. П., Волкова Р. М., Марчукова И. Д.* — ФММ, 1977, т. 43, № 3, с. 657—660.
690. *Волков В. А., Куранов А. А., Машаров С. И., Сюткин П. Н.* — ФММ, 1979, т. 47, № 3, с. 516—523.
691. *Stevens G. T., Hartherly M., Bowles J. S.* — J. Mater. Sci., 1978, v. 13, p. 499—504.
692. *Hadjipanayis G., Geunt P.* — IEEE Trans. Mag., 1976, v. 12, № 4, p. 393—395.
693. *Elliot G.* — Nucl. Sci. Abstr., 1957, v. 11, p. 9581.
694. *Логунов А. В., Петрушин Н. В., Тылкина М. А., Жданова Л. Л.* — В кн.: Физико-химические свойства сплавов рения. М.: Наука, 1979, с. 98—103.
695. *Aritomi N.* — J. Japan Inst. Metals, 1973, v. 37, p. 118.
696. *Рытвин Е. И., Кузнецов Г. М., Руденко А. И., Мещанинов Б. А.* — В кн.: Платиновые сплавы для стеклоплавильных аппаратов. М.: Химия, 1977, с. 82—85.
697. *Masumoto Hakaru, Watanabe Kiyoshi.* — J. Japan Inst. Met., 1976, v. 40, № 2, p. 133—135.
698. *Webster P. J., Ramadan M. R. I.* — J. Magn. and Magn. Mater., 1977, v. 5, № 1, p. 51—59.
699. *Дружинина И. П., Фраковникова А. А., Владимирская Т. М.* — Науч. тр./ГИРЕДМЕТ. М.: ОНТИ ГИРЕДМЕТ, 1978, т. 85, с. 51—57.

700. *Ярополова Е. И., Татаркина А. Л., Раевская М. В., Соколовская Е. М.* Исследование квазичетверной системы $SmRu_2$—$SmFe_2$—$SmCo_2$—$SmNi_2$. — Деп. ВИНИТИ, 10.01.78, № 147—78.
701. *Heraus W. C., Raucker H. G.* — Chem. Abstr., 1958, v. 52, p. 8028.
702. *Floreen S., Hayden H. W.* — Trans. AIME, 1967, v. 239, p. 1405.
703. *Birmingham Small Arms. Co.* — Chem. Abstr., 1967, v. 66, p. 68540.
704. *Raub E., Falkenburg G.* — Z. Metallkunde, 1964, Bd 55, № 7, S. 392—397.
705. *Жмурко Г. П., Соколовская Е. М., Раевская М. В., Брауэр Ю. А., Приставко В. В.* — Вестник МГУ. Химия, 1983, т. 24.
706. *Spengler H.* — Schweiz. Maschinenmarkt, 1972, № 33, S. 54—59.
707. *Wise E. M.* Gold Recovery, Properties and Applications. D. Van Nostrand Co. Inc., 1964. 367 p.
708. *Dekany Y., Mayer U.* — Metallwiss. und Technik, 1977, Bd 31, № 7, S. 718—720.
709. *Schift K.-L., Harmsen N.* — Metall, 1976, Br 33, № 7, S. 620—624.
710. *Schnable R., Schift K.-L.* — Metall, 1978, Bd 32, № 7, S. 662—665.
711. *Rühlicke D.* — Neue Hütte, 1977, Bd. 22, № 7, S. 361—365.
712. *Крамер Б. М.* — В кн.: Покрытия драгоценными и редкими металлами. М.: МДНТП, 1968. 101 с.
713. *Сато М.* — Нихон киндзоку чаккайси, 1972, т. 36, № 8, с. 765—768.
714. *Stöckel D., Dihlmann M.* — Z. Werkstoffentechn., 1973, Bd 4, № 3, S. 121—124.
715. *Häussler G.* — Neue Hütte, 1973, Bd 18, № 6, S. 322.
716. *Мелашенко И. П.* Электрические коммутирующие контакты и материалы из них. М.: Информэлектро, 1976. 68 с.
717. *Schröder K. H., Schulz E. D.* — Metallwiss. und Technik, 1979, № 5, S. 463—466.
718. *Waeczuk E.* — Metall, 1977, Bd 31, № 4, S. 381—389.
719. *Теодорович О. К., Братерская Г. Н., Костецкая Л. И.* — В кн.: Сильноточные электрические контакты. Киев: Наукова Думка, 1976, с. 5—10.
720. *Братерская Г. Н., Костецкая Л. И., Теодорович О. К.* — В кн.: Электрические контакты. М.: Энергия, 1972, с. 183—189.
721. *Poniatowski M., Schröder K. N., Schulz E. D.* — Metall, 1977, Bd. 31, № 12, S. 1338.
722. *Waeczuk E.* — Metall, 1978, Bd 32, № 12, S. 1264.
723. Точность контактных методов измерения температуры/*Гордов А. Н., Малков Я. В., Эргарт Н. Н., Ярышев Н. Я.* — М.: Изд-во стандартов, 1976. 236 с.
724. *Данишевский С. К., Сведе-Швец Н. И.* Высокотемпературные термопары. М.: Металлургия, 1977. 232 с.
725. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. акад. *Кикоина И. К.* М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
726. *Линевег Ф.* Измерение температур в технике: Справочник: Пер. с нем./Под ред. *Чарихова Л. А.* М.: Металлургия, 1980. 544 с.
727. *Блатт Ф. Дж., Шредер П. А., Фоил К. Л., Грейг Д.* Термоэлектродвижущая сила металлов: Пер. с англ./Под ред. *Белащенко Т. Н.* М.: Металлургия, 1980. 248 с.
728. *Куритнык И. П., Стаднык Б. И.* Термоизмерения. Серия радиоэлектроника и связь. М.: Знание, 1979, № 7. 64 с.
729. *Правоверов Н. Л., Савицкий Е. М.* — ЖНХ, 1962, VII, № 6, с. 1336—1338.
730. *Нехензи Е. Ю., Адаховский А. П., Титова Т. Н., Агушевич Н. С.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 4, с. 224—228.
731. Platinum Metals Rev., 1963, v. 7, № 2, p. 53.
732. *Bertodo.* — Platinum Metals Rev., 1964, v. 8, № 4, p. 128—130.

733. Электротехнический справочник. Т. I/Под ред. *Герасимова В. Т., Жукова Л. А., Грудинского П. Г.* и др. М.: Энергия, 1980. 519 с.
734. Прецизионные сплавы: Справочник/Под ред. *Молотилова Б. В.* М.: Металлургия, 1983. 437 с.
735. *Ермаков Л. Е., Соколовская Н. И., Цурин В. А., Иванова Г. В., Магат Л. М.*— ФММ, 1978, т. 46, вып. 4, с. 733—740.
736. *Саханская И. Н., Тейтель Е. И., Тимофеев Н. И.* и др. — ФММ, 1980, т. 40, вып. 2, с. 363—370.
737. *Zarabi M. J.* — Electromics Information, 1974, v. 2, № 3, p. 213.
738. *Лашко Н. Ф., Лашко С. В.* Пайка металлов. Изд. 3-е, М.: Машиностроение, 1977. 328 с.
739. *Chaston J. C.* — Intern. Metals Rev., 1977, v. 22, p. 25.
740. *Sloboda M. H.* — Gold Bull., 1971, v. 4, № 1, p. 2.
741. *Pattee H. E.* — High Temperature Brasing, W. R. C. Bull., Columbus, Ohio, 1975, № 187, p. 3.
742. *Walen S. J.* — Weld. Eng., 1968, v. 53, № 3, p. 62.
743. Технология тонких пленок. Т. I: Пер. с англ./Под ред. *Майселла Л., Глэнга Р.* М.: Советское радио, 1977, с. 50—55.
744. *Чистяков Ю. Д., Райкова Ю. П.* Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979. 408 с.
745. *Достанко А. П.* Технология интегральных схем. Минск: Высшая школа, 1982, с. 153—166.
746. *Sinha A. K., Read M. H., Smith T. E.* — J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 12, p. 1775—1778.
747. *Poate J. M., Tisome T. C.* — Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, № 8, p. 391—393.
748. Тонкие пленки, взаимная диффузия и реакции. Пер. с англ./Под ред. *В. Ф. Киселева* и *В. В. Поспелова*. М.: Мир, 1982. 576 с.
749. *Giuliano M. N., Natale M. R.* — IEEE Conf. Rec., Conf. Electron. Device Techn. N.-Y. 1973, p. 182.
750. *Lisiak K. O., Milnes A. G.* — Sol. St. Electron., 1975, v. 18, № 6, p. 533—540.
751. Плазменная металлизация в вакууме/*Достанко А. П., Грушецкий С. В., Киселевский Л. И., Пикуль М. И., Ширипов В. Я.* Минск: Наука и техника, 1983, с. 183—189.
752. *Terry L., Wilson E.* — TIHER, 1969, № 9, p. 57.
758. *Procop G. S., Joseph K. K.* — Appl. Phys., 1972, v. 43, № 6, p. 2595.
754. *Вихрова С. Б., Виноградов С. Н.* — В кн.: Обзоры по электронной технике. Серия 2. М.: ЦНИИэлектроники вып. 12 (579), 1978, с. 1—38.
755. *Caaali C., Campisano S. U., Lau S. S.* — J. Appl. Phys., 1—75, v. 46, № 7, p. 2831—2836.
756. *Tertig D. J., Robinson G. J.* — Sol. St. Electron., 1976, v. 19, p. 407.
757. *Parekh P. C., Sirrine R. C., Lemieux P.* — Sol. St. Electron., 1976, v. 19, № 5, p. 493.
758. *Лебедев А. А., Юнусов М. С., Мамадалимов А. Г., Турнусов Н. А.*— Физика и технология полупроводников, 1974, т. 8, № 4, с. 691—693.
759. *Дорфман В. Ф.* Микрометаллургия в микроэлектронике. М.: Металлургия, 1978, с. 52—59.
760. *Юнусов М. С., Турсунов Н. А.* — Физика и технология полупроводников, 1974, т. 8, № 6, с. 1145—1150.
761. *Coe D. J., Rhoderich E. H., Gerzon P. H., Tinsley A. W.* — Institute of Physics conf., 1975, № 22, p. 74—83.
762. *Sundström K. E., Petersson S., Tove P. A.* — Phys. Stat. Sol., 1973, v. 20, № 2, p. 653—668.
763. *Азимов С. А., Юнусов М. С., Каримов Ф. К., Хатамкулов Г.* — В кн.: Легированные полупроводники. М.: Наука, 1975, с. 21—23.
764. *Ohdomari J., Tu K. N., D'Heurle F. M., Kuan T. S., Petersson S.* Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33 (12), № 15, p. 1028—1030.
765. *Ohdomari J., Kuan T. S., Tu K. N.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 7020—7029.
766. *Freyer J., Harth W.* — AEU, 1974. v. 28, № 11, p. 482—483.
767. *Vossen J. J., Schable C. J., Kern L.* — J. Vac. Sci. ans Technol., 1974, v. 11, № 1, p. 60—70.
768. *Комашко В. А., Мословский Ф. Н., Туз В. Ф.* — В кн.: Полупроводниковая техника и электроника, 1974, вып. 14, с. 98—101.
769. *Del-Monte L. A.* — Compon. Conf. Washington D. C. N-Y, 1973, № 4, p. 21—25.
770. Интегральные схемы. Принципы конструирования и производства/Под ред. *Колосова А. А.* М.: Советское радио, 1978, 231 с.
771. *Джунаидов С. С., Книгин П. И., Урманов Н. А., Шопен В. И.* — Физ. и технология полупроводников, 1974, т. 8, № 3, с. 602—604
772. *Кумая Фуминора, Кикути Эй Ота Масая* — 1973, вып. 12, № 6, p. 96—100.
773. *Kallfass T.* — NTG-Fachber, 1977, v. 60, p. 219—222.
774. *Смирнов В. И., Матта Ф. Ю.*— В кн.: Теория конструкций контактов в электронной аппаратуре. М.: Советское радио, 1974, с. 106—118.
775. *Aristotelis C., Howard D.* — J. Electron. Mater., 1974, v. 3, p. 25—35.
776. *Schiavone L. M., Pritchard A. A.* — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 452—453.
777. *Kellner W.* — Simens Forsch- und Entwicklungsber., 1975, v. 4, № 3, p. 137—140.
778. *Лобанов В. В., Каган Г. Е., Гук Ю. Н.* — ЖФХ, 1980, т. 54, № 11, с. 2819—2821.
779 *Gillet E.. Gruzza B.* — Surface Sci., 1980, v. 97, № 2—3, p. 553—563.
780. *Allmen M., Lau S. S., Mäenpää M., Tsaur B. Y.* — Appl. Phys., Lett., 1980, v. 37, № 1, p. 84—86.
781. *Grinolds H., Robinson G. Y.* — J. Vac. Sci. and Technol., 1—77, v. 14, № 1, p. 75—78.
782. *Tsaur B. Y., Lau S. S., Mayer J. W.* — Appl. Phys. Lett., 1979, v. 35, p. 225.
783. А. с. 572539 (СССР)/*Достанко А. П., Гойденко П. П., Кушнер Л. К., Чистяков Ю. Д.* Опубл. в Б. И., 1974, № 34, 70 с.
784. *Достанко А. П., Путилин В. П., Шавикова О. А.* и др. — Электронная промышленность, вып. 6, 1972, с. 311.
785. *Достанко А. П., Чистяков Ю. Д., Шавикова О. А.* и др. — Электронная техника. Материалы, вып. 4, 1972, с. 128.
786. *Достанко А. П.* — Изв. АН БССР. Сер. физико-технич. наук, № 4, 1976, с. 101—107.
787. *Достанко А. П.* — Электронная обработка материалов, 1976, № 6 (72), с. 66—70.
788. *Баранов В. В., Достанко А. П.* и др. — Электронная промышленность, 1975, № 2, с. 45.
789. *Баранов В. В., Достанко А. П., Мурашкин В. П., Цуканов Л. Н.* — Электронная техника, сер. 3, вып. 6 (60), 1975, с. 13.
790. *Достанко А. П.* — ДАН БССР. Радиоэлектроника, 1977, т. XXI, № 1, с. 24—26.
791. *Лапина Л. Н., Попова Г. Е., Трубачева Г. А.* — Обзоры по электронной технике, сер. 6, вып. 6 (745), 1980, с. 76.

792. *Достанко А. П., Шаталов В. В.* Анализ систем металлизации интегральных схем. Учебное пособие. Минск: МРТИ, 1975, с. 1—34.
793. *Руднев В. В., Лаврентьев К. М., Аигина Н. Р., Белова Н. С.* — Зарубежная электронная техника, 1974, вып. 10, с. 42—54.
794. *Достанко А. П., Ивкин В. М., Баранов В. В., Портнов Л. Я.* — Электронная техника, 1980, сер. 8, вып. 4 (82), с. 51—62.
795. *Чистяков Ю. Д., Яковлев Г. А.* — Обзоры по электронной технике, сер. 7, вып. 2 (625), 1979, с. 14—34.
796. *Клименская Д. А., Афанасьева М. А., Глозман А. А., Александрова И. Н.* — Обзоры по электронной технике, сер. 5, вып. 4 (753), 1980, с. 17.
797. *Колешко В. М.* — В кн.: Ультразвуковая микросварка. Минск: Наука и техника, 1977, с. 179—184, 284—289.
798. *Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г.* Гальванотехника благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1970, 145 с.
799. *Локтианова О. Г., Налитова Г. А., Камышина А. А.* — Электронная техника, 1980, сер. 7, вып. 5(102), с. 11—17.
800. *Гаврилова И. П., Юдина А. К.* — В кн.: Покрытия драгоценными и редкими металлами. М.: МДКТП, 1968, 123 с.
801. *Вайнштейн М. З., Зимина И. С.* — Электронная техника, 1978, сер. 7, вып. 3 (88), с. 23—25.
802. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. *Гинберга М.* М.: Машиностроение, 1977, с. 192—216.
803. Прикладная электрохимия/Под ред. *Ротиняна А. Л.* Л.: Химия, 1974, 291 с.
804. *Гершинский А. Е., Ржанов А. В., Черепов Е. К.* — В кн.: Микроэлектроника, т. II, вып. 2, 1982, с. 83—92.
805. *Wittmer M., Smith D. L., Lew P. W., Nicolet M.-A.* — Solid-State Electronics, 1978, № 21, p. 573—580.
806. *Pellegrini B.* — Solid-State Electronics, 1975, № 18, p. 417—426.
807. *Вихрова С. Б., Виноградов Р. Н.* — Обзоры по электронной технике. Серия полупроводниковые приборы: М.: ЦНИИ Электроника, 1978, вып. 12 (579), 42 с.
808. *Canali C., Catellani C., Prudenzetl M., Wadlin W. H., Evans C. A.* — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, № 1, p. 43—45.
809. *Hiroshi I., Kohki H., Masao N., Seijiro F.* — Surface Sci., 1979, v. 86, p. 711—717.
810. *Coe D. J., Rhoderich E. H.* — Institute of Physics conf. Cer., 1978, № 22, p. 74—83.
811. *Daniluk S., Mequire G. F.* — J. Appl. Phys., 1974, v. 45, № 12, p. 5141—5144.
812. *Canali C., Silvestri L., Gelotty G.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 9, p. 5768—5772.
813. *Bower R. W., Sigurd D., Scott R. E.* — Solid-State Electronics, 1973, v. 16, № 12, p. 1461.
814. *Ohdomari T. S., Tu K. N., d'Heurie F. M., Kuan T. S.* — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, № 12, p. 1028—1030.
815. *Ohdomari T. S., Kuan, Tu K. N.* — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 11, p. 7020—7029.
816. *Tsaur B. Y., Liau Z. L., Mayer J. W.* — Appl. Phys. Lett., 1979, v. A71, № 2—3, p. 270—272.
817. Свойства и применение платиновых металлов и сплавов в производстве стекловолокна. М.: ВНИИСПВ, 1973. 156 с.
818. *Новиков И. И., Рытвин Е. И., Слотинцев Н. М.* — МИТОМ, № 4, 1974.

819. *Новиков И. И., Рытвин Е. И., Слотинцев Н. М.* — Изв. вузов. Цветная металлургия, № 3, 1976, с. 117—121.
820. *Васильева Е. В., Лазарева И. Ю., Угасте Ю. Э., Скотников С. А.* — Защита металлов, 1974, вып. 10, № 3, с. 349—350.
821. *Егорова Р. В., Серков А. Т., Фингер Т. Т., Тельшева А. Ф.* — Химические волокна, 1977, № 3, с. 70—71.
822. Редкие металлы: Справочник: Пер. с англ. М.: Мир, 1965, 320 с.
823. *Burke D. P.* — Chemical Week, 1979, March 28, p. 42—54; April 4, p. 46—64.
824. *Cohn J. G.* — Engelhard Industries Technical Bull., 1968, v. 9, № 1, p. 5—9.
825. *Hartog F., Zwietering P.* — J. Catalysis, 1963, v. 2, № 1, p. 79—86.
826. *Harting W. H., Chaug J.-T.* — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 12. p. 5927—5931.
827. Каталитические свойства веществ: Справочник/Под ред. *Рейтера В. А.* Киев: Наукова думка, 1968. 1564 с.; 1975, т 2, кн. 1 и 2. 1623 с.; 1976, т. 3, 1031 с.
828. *Грязнов В. М., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1970, № 11, с. 2520—2524.
829. *Грязнов В. М.* — ДАН СССР, 1969, т. 189, № 4, с. 794—796.
830. *Грязнов В. М.* — Вестник АН СССР, 1975, № 8, с. 34—39.
831. *Wagner C., Hauffe K.* — Z. Elektrochem., 1939. Bd. 45, S. 409—416.
832. *Ubellohde A. R.* — Journ. Chem. Soc. 1949, p. 2008—2013.
833. *Казанский В. Б., Воеводский В. В.* — ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 633.
834. *Темкин М. И., Аппельбаум Л. О.* — В кн.: Проблемы физической химии. М.: Госхимиздат, 1958, с. 94—100.
835. *Kowaka M.* — J. Japan Inst. Metals, 1959, v. 23, p. 655—659.
836. *Kowaka M., Joncich M. J.* — Mem. Inst. Scient and Industr. Res., Osaka Univ., 1959, v. 16, p. 113—117.
837. *Wood B. J., Wise H.* — J. Catalysis, 1966, v. 5, p. 135—145.
838. *Wood B. J.* — J. Catalysis, 1968, v. 11, № 1, p. 30—34.
839. А. с. 256735 (СССР)/*Смирнов В. С., Грязнов В. М., Мищенко А. П.* Опубл. в Б. И., 1969, № 35, 20 с.
840. А. с. 256745 (СССР)/*Смирнов В. С., Грязнов В. М., Мищенко А. П.* Опубл. в Б. И., 1969, № 35, 22 с.
841. *Inami S. H., Wood B. J., Wise H.* — J. Catalysis, 1969, v. 13, p. 397—403.
842. А. с. 274092 (СССР)/*Грязнов В. М.* Опубл. в Б. И., 1970, № 21, 24 с.
843. *Грязнов В. М., Смирнов В. С., Иванова Л. К., Мищенко А. П.* — ДАН СССР, 1970, т. 190, № 1, с. 144—147.
844. *Simmonds P. G., Shoemake G. R., Lovelock J. E.* — Analit. Chem., 1970, v. 42, № 8, p. 881—885.
845. *Yolles R. S., Wood B. J., Wise H.* — J. Catalysis, 1971, v. 21, p. 66—69.
846. А. с. 321277 (СССР)/*Смирнов В. С., Грязнов В. М., Мищенко А. П., Родина А. А.* Опубл. в Б. И., 1971, № 35, 36 с.
847. А. с. 333963 (СССР)/*Грязнов В. М., Храпова Е. В.* Опубл. в Б. И., 1972, № 12, 22 с.
848. *Смирнов В. С., Лебедева В. И., Грязнов В. М.* — ДАН СССР, 1972, т. 205, № 4, с. 891—894.
849. *Simmonds P. G., Smith C. F.* — Analit. Chem., 1972, v. 44, № 8, p. 1548—1550.
850. *Грязнов В. М., Мищенко А. П., Полякова В. П.* и др. — ДАН СССР, 1973, т. 211, № 3, с. 624—627.
851. *Храпова Е. В., Грязнов В. М., Калуга В. И., Рошан Н. Р.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1973, № 11, с. 2431—2436.

852. *Gryaznov V. M., Pavlova L. F., Khlebnikov V. B. (Грязнов В. М., Павлова Л. Ф., Хлебников В. Б.)* — Mechanisms of Hydrocarbon Reactions Symposium (1973). Budapest: Academiai Kiado, 1975, p. 107—115.
853. *Хлебников В. Б., Феррари Р., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф.* — В кн.: Анализ современных задач в точных науках. М.: 1973, с. 164—167.
854. *Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G. (Грязнов В. М., Смирнов В. С., Слинько М. Ж.)* — Catalysis, Proceedings of the Fifth Intern. Congress on Catalysis, 1973, v. 2, p. 1147.
855. *Смирнов В. С., Грязнов В. М., Лиакумович А. Г.* и др. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 1, с. 29—35.
856. *Грязнов В. М., Смирнов В. С., Мищенко А. П., Орехова Н. В.* — В кн.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. М.: Наука, 1974, с. 131—133.
857. *Храпова Е. В., Грязнов В. М., Рошан Н. Р.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1974, № 10, с. 2182—2188.
858. *Смирнов В. С., Ермилова М. М., Кокорева Н. В., Грязнов В. М.* — ДАН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 647—650.
859. *Гиллер С. А., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф.* и др. — Химия гетероциклических соединений, 1975, № 5, с. 599—601.
860. *Буленкова Л. Ф., Грязнов В. М., Ошис Я. Ф.* и др. — Изв. АН Латв. ССР. Серия химическая, 1975, № 6, с. 696—700.
861. *Буленкова Л. Ф., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф., Шиманская М. В.* — Изв. АН Латв. ССР. Серия химическая, 1975, № 6, с. 701—704.
862. *Смирнов В. С., Грязнов В. М., Орехова Н. В.* и др. — ДАН СССР, 1975, т. 224, № 2, с. 391—393.
863. *Буленкова Л. Ф., Ошис Я. Ф., Шиманская М. В.* и др. — В кн.: Использование пентозансодержащего сырья. Рига: Зинатне, 1976, с. 74—75.
864. А. с. 540859 (СССР)/*Грязнов В. М., Маганюк А. П., Костоглодов П. В.* и др. Опубл. в Б. И., 1976, № 48, 69 с.
865. *Сарылова М. Е., Мищенко А. П., Грязнов В. М., Смирнов В. С.* — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1977, № 2, с. 430—432.
866. *Мищенко А. П., Сарылова М. Е., Грязнов В. М.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1977, № 7, с. 1620—1622.
867. *Aguilar G., Gryaznov V. M., Pavlova L. F., Yagodovsky V. D.* — React. Kinet. Catal. Lett., 1977, v. 7, № 2 p. 181—186.
868. *Inoue H., Nagamoto H., Shinkai M.* — Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, 1977, v. 31, p. 277—294.
869. *Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.* — Нефтехимия, 1978, № 2, с. 189—192.
870. *Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.* — Нефтехимия, 1978, № 3, с. 354—357.
871. *Шпиро Е. С., Устинова Т. С., Смирнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1978, № 4, с. 763—767.
872. *Ustinova T. S., Smirnov V. S., Gryaznov V. M.* et. al. — React. Kinet. Catal. Lett., 1978, v. 9, № 2, p. 227—232.
873. *Зеляева Е. А., Грязнов В. М.* — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1979, т. 22, № 6, с. 684—687.
874. *Грязнов В. М., Зеляева Е. А., Гульянова С. Г., Филиппов А. М.* — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1979, т. 22, № 8, с. 911—914.
875. *Ермилова М. М., Басов Н. Л., Смирнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1979, № 8, с. 1773—1775.

876. А. с. 685661 (СССР)/*Мищенко А. П., Грязнов В. М., Смирнов В. С.* и др. Опубл. в Б. И., 1979, № 34, 120 с.
877. А. с. № 704936 (СССР)/*Грязнов В. М., Смирнов В. С., Дюмаев К. М.* и др. Опубл. в Б. И., 1979, № 47, 103 с.
878. *Nagamoto H., Inoue H.* — Nippon Kagaku Kaishi, 1979, № 12, p. 1629—1635.
879. *Устинова Т. С., Шпиро Е. С., Смирнов В. С.* и др. — Изв. АН СССР. Серия химическая, 1976, № 2, с. 441—444.
880. *Грязнов В. М., Смирнов В. С., Ермилова М. М.* и др. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 5, с. 662—666.
881. *Грязнов В. М.* — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 3, с. 640—645.
882. *Тюряев И. Я., Колобихин В. А.* — Кинетика и катализ, 1961, т. 2, № 3, с. 429—434.
883. *Eick J. D.* — J. Dental Res., 1969, v. 48, № 6, p. 1284.
884. *Bates J. F.* — Intern. Metals Rev., 1977, v. 22, march, p. 39.
885. *Spengler F.* — Z. Metallk., 1976, Bd 67, № 5, S. 289.
886. *Leuse J.* — Metall, 1949, № 3, p. 105—110, 128.
887. *Джадд Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 590 с.
888. *Лифшиц В. А., Старченко И. П.* — Возможности спектрофотометрирования для определения цвета сплавов золота. Науч. тр./ /ВНИИЮвелирпром. Л.: ВНИИЮвелирпром, 1973, вып. 2, с. 104—120.
889. *Hamburg J. W.* Das Gold. Joldschmiede Zeitung, 1976, № 5, S. 63—66.
890. *Селиванкин С. А., Власов И. И., Никитин М. К.* Технология ювелирного производства. Л.: Машиностроение, 1978. 320 с.
891. *Старченко И. П., Лифшиц В. А.* — Исследование параметров заполнения керамических форм при литье ювелирных изделий. Науч. тр./ВНИИЮвелирпром. Л.: ВНИИЮвелирпром, 1979, вып. 19, с. 5—13.
892. *Лифшиц В. А.* Особенности пайки золотых цепочек термореактивными припоями. Науч. тр./ВНИИювелирпром. Л.: ВНИИЮвелирпром, 1974, вып. 5, с. 58—68.
893. *Изабакаров Г. Б.* Основы кубачинского искусства. Махачкала. Дагучпедгиз, 1979. 62 с.
894. *Бреполь Э.* Теория и практика ювелирного дела: Пер. с нем. Л.: Машиностроение, 1975. 383 с.
895. *Головин В. А., Ульянова Э. Х.* Палладиевые сплавы для изготовления ювелирных изделий. Сб. тр./ВНИИГознак. М.: В 1959, вып. 2, с. 112—130.
896. *Коваленко В. С.* Металлографические реактивы. М.: Металлургия, 1973. 107 с.
897. *Попилов Л. Я., Зайцев Л. П.* Электрополированне и электротравление металлографических шлифов. М.: Металлургиздат, 1963. 410 с.
898. А. с. 533624 (СССР)/*Гудов Л. А., Агапова Е. Я.* Опубл. в Б. И., 1976, № 40, с. 69.
899. А. с. 652201 (СССР)/*Гаврилов В. Г., Стрюк В. В.* Опубл. в Б. И., 1976, № 10, с. 109.
900. *Ahlers C. T. V., Balluffi R. W.* — J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 2, p. 910.
901. *Rohr D. L., Murz L. E., Hecker S. S.* — Metallurgical Trans., 1979, v. 10, № 4, p. 399—405.
902. Prakt. Metallographie, 1969, № 4, S. 228—231.

903. *Brookes C. A., Greenwood V. H., Roatloort V. L.* — J. Inst. Metals, 1970, v. 98, p. 27.
904. А. с. 244839 (СССР)/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б.* Опубл. в Б. И., 1969, № 18, с. 155.
905. *Snow D. B., Breedis V. F.* — Acta Metallurg., 1974, v. 22, p. 418—419.
906. А. с. 268112 (СССР)/*Полякова В. П., Савицкий Е. М., Горина Н. Б.* Опубл. в Б. И., 1970, № 13, с. 122.
907. *Зеленин В. И., Делогишин А. В.* — Заводская лаборатория, 1973, т. 39, № 7, с. 826—827.

УКАЗАТЕЛЬ[1] ДВУХ-, ТРЕХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

[1] Элементы следуют в порядке латинского алфавита.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Под редакцией Савицкого Е. М.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Справочник

ИБ № 2049

Редактор издательства *Г. А. Карцева*
Художественный редактор *Ю. И. Смурыгин*
Технический редактор *Н. А. Сперанская*
Корректоры *Г. Т. Петрова, Г. Ф. Лобанова*

Сдано в набор 28.12.83. Подписано в печать 12.04.84. Т-07578. Формат бумаги $84\times108^1/_{32}$. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 37,0. Усл. кр.-отт. 31,08. Уч.-изд. л. 41,76. Тираж 10 000 экз. Заказ № 688. Цена 2 р. 70 к. Изд. № 0460

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», 119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли

600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7

